Postverlagsort Berlin

FRESENIUS' ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

157. BAND, 5. HEFT

MIT 4 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 15. AUGUST 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 157 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 5

Originalabhandlungen — Seite

Schmidt, H.-J., Maßanalytische Bestimmung des Kaliums nach der Dead-stop-Methode. Natriumtetraphenyloborat als Fällungsreagens und Thallium(I)-nitrat als Titrationsreagens. Mit 1 Textabbildung 321

Schuhknecht, W., Die flammenphotometrische Bestimmung geringer Mengen von Calcium neben großen Mengen von Natrium 338

Lassner, E., und **H. Weisser,** Einfache Methode zur Abtrennung von Titan, Niob und Tantal aus Hartmetallen 343

Vietti-Michelina, M., Über die analytische Trennung der Salicylsäure von der Sulfosalicylsäure 346

Schleicher, A., Katalyse und Induktion. X. Neue Theorie der Elektrolyse und der Redoxydationen 348

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus der Forschungsabteilung der Chemischen Fabrik Kalk G. m. b. H.
Köln-Kalk

Maßanalytische Bestimmung des Kaliums nach der Dead-stop-Methode

Natriumtetraphenyloborat als Fällungsreagens und Thallium(I)-nitrat als Titrationsreagens

Von
H.-J. Schmidt

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 29. März 1957)

I. Einleitung

Über das von Wittig u. Raff[21] zuerst dargestellte und für die Bestimmung der schweren Alkalimetalle vorgeschlagene Lithiumtetraphenyloborat und Natriumtetraphenyloborat sind in der Zwischenzeit eine ganze Anzahl von Veröffentlichungen in der in- und ausländischen Literatur erschienen.

Die Bestimmung des Kaliums ist eine in der chemischen Industrie und in zahlreichen Untersuchungs- und Forschungsstellen oft wiederkehrende analytische Aufgabe.

Auf die vorzügliche Eignung des Natriumtetraphenyloborats für Kaliumbestimmungen ist vielfach hingewiesen worden. Trotzdem haben Analysenmethoden, die dieses Reagens verwenden, noch nicht in dem Umfang Eingang gefunden, wie man hätte erwarten können. Das mag teilweise an dem hohen Preis des Reagenses und teilweise daran liegen, daß die vorgeschlagenen Methoden für technische Kaliumanalysen noch nicht einfach genug sind.

Fast alle Autoren beschreiben Methoden, nach denen das Kaliumtetraphenyloborat nach der Fällung zunächst quantitativ abgetrennt werden muß, um anschließend gravimetrisch, oxydimetrisch, acidimetrisch, argentometrisch oder polarographisch bestimmt zu werden ([1,2,5,6,7,13,15,17,20] und weitere). Das Filtrieren und Waschen des Niederschlages ist schwierig und ist häufig Gegenstand eingehender Erörterungen gewesen.

Rüdorff u. Zannier[17] haben gezeigt, daß eine Vereinfachung der Kaliumbestimmung durch eine Rücktitration des nicht verbrauchten Natriumtetraphenyloborats nach der bromometrischen, bromatometrischen oder jodometrischen Methode nicht möglich ist.

Von Raff u. Brotz[16] ist die konduktometrische Direktbestimmung von Kalium mit *Lithium*tetraphenyloborat vorgeschlagen worden. Wegen des Fremdionenein flusses auf die Endpunktserkennung und wegen des relativ hohen Reagensverbrauches ist der Anwendungsbereich der Methode eingeschränkt; die Genauigkeit ist für viele praktische Fälle nicht ausreichend.

Neuerdings haben Jander u. Anke[14] die konduktometrische Fällungstitration des Kaliums mit *Natrium*tetraphenyloborat untersucht. Die graphische Auswertung der Titrationskurven liefert bei Einhaltung bestimmter Fremdionenkonzentrationen und bestimmter p_H-Bedingungen ziemlich genaue Werte.

Rüdorff u. Zannier[18] haben später festgestellt, daß die Titration des Überschusses einer gemessenen Menge Natriumtetraphenyloboratlösung, der nach dem Filtrieren des $K(Ph_4B)$-Niederschlages in aliquoten Teilen entnommen werden kann, nach der Volhardschen Methode mit Silbernitrat zu brauchbaren Analysenergebnissen führt. Einschränkend ist, daß man in Abwesenheit von solchen Anionen arbeiten muß, die mit Ag^+-Ionen schwerlösliche Verbindungen bilden. Cl^--Ionen sind aber in den meisten technischen Produkten vorhanden und müßten stets entfernt werden. PO_4^{3-}-Ionen stören nicht, wenn — wie die Volhardsche Methode vorschreibt — in mineralsaurer Lösung gearbeitet werden kann. Daß man die Bestimmung von $(Ph_4B)^-$-Ionen wegen der Zersetzlichkeit des Reagenses in schwach mineralsaurer Lösung nicht uneingeschränkt gelten lassen kann, wird weiter unten gezeigt werden.

Bei der oben angegebenen Arbeitsweise müssen für jede Kaliumbestimmung fünf Volumenmessungen, die die Genauigkeit beeinflussen, vorgenommen werden.

Die Schnelligkeit der Methode — es sind 7—10 min je Bestimmung angegeben — würde dagegen für Serien-Kaliumbestimmungen sehr vorteilhaft sein, wenn die technischen Kalisalze und Düngemittel frei von Chlorionen wären.

Es war das Ziel dieser Arbeit, eine Methode zu finden, die die obengenannten Einschränkungen nicht erfordert, weniger Volumenmessungen benötigt, mit möglichst geringen Mengen an Reagens auszukommen erlaubt und die obendrein bei mindestens gleicher Schnelligkeit eine größere Genauigkeit liefert.

II. Die Thalliumnitrat/Dead-stop-Methode

1. Thallium(I)-nitrat als Fällungsreagens zur Rücktitration

Die scheinbar einfache direkte Titration des Kaliumions mit einer eingestellten $Na(Ph_4B)$-Lösung ist an sich nicht aussichtslos, weil kaliumspezifische Membranen („Kaliumelektroden"), die für die Endpunktsbestimmung geeignet sein könnten, beschrieben sind[22]. Wir haben u. a. einige Vorversuche mit einer Kalium-Amalgam-Elektrode ausgeführt.

Nach Geilmann u. Gebauhr[12] ist die Löslichkeit des $K(Ph_4B)$ $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Diese Löslichkeit ist für eine genaue maßanalytische Direktbestimmungsmethode zu groß. Eine graphische Auswertung erhaltener Kurven würde die nötige Genauigkeit ergeben, ist aber für die meisten praktischen Zwecke zu langwierig und umständlich.

Nach Geilmann u. Gebauhr sinkt bei Anwendung eines geringen Reagensüberschusses die Löslichkeit des $K(Ph_4B)$ merklich und eine im analytischen Sinne quantitative Abscheidung des Kaliums ist gewährleistet. Man muß daher die Kaliumionen zunächst mit einem Reagensüberschuß ausfällen und diesen dann zurücktitrieren.

Nur wenige *anorganische* Kationen sind zur Rücktitration der (PH_4B)-Ionen geeignet. Ihre Tetraphenyloborate dürfen höchstens eine Löslichkeit von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ Mol/l besitzen und müssen außerdem eine genaue Endpunktserkennung ermöglichen. Ag^+-Ionen genügen an sich diesen Bedingungen, scheiden aber aus den oben angeführten Gründen aus; Hg^{2+}-Salzlösung als Titrationsreagens gibt eine gute Endpunktserkennung, liefert aber keine stöchiometrischen Niederschläge.

Als geeignet erwies sich das einwertige Thallium; es bietet mehrere Vorteile: Der Niederschlag ist stöchiometrisch genau; es kann auch im alkalischen Medium gearbeitet werden, Cl^--Ionen dürfen in beträchtlicher Konzentration vorliegen und der Titrationsendpunkt ist, wie weiter unten beschrieben wird, gut zu erkennen.

Organische Substanzen, deren Tetraphenyloborate um mindestens eine Zehnerpotenz schwerer löslich als $K(Ph_4B)$ sind, wurden vielfach gefunden: Chinolin, Chinolinaldehyd, Phenanthrolin, Dipyridyl, Diaminodiphenylamin und andere. Gleiche oder etwas größere Löslichkeit als $K(Ph_4B)$ besitzen u. a. die Salze von Pyridin, Benzidin, Phenylendiamin, Piperidin.

Die ersteren würden der Forderung einer ausreichenden Schwerlöslichkeit genügen, um sie als Rücktitrationsmittel geeignet anzusehen; eine visuelle Endpunktserkennung sollte sich ermöglichen lassen.

Wegen der Vorzüge des einwertigen Thalliums wurden solche Untersuchungen zunächst zurückgestellt.

2. Die Dead-stop-Endpunktserkennung

Die Dead-stop-Methode, die von Foulk u. Bawden[8] erstmalig beschrieben und von diesen auch so benannt wurde, wird bevorzugt für Wasserbestimmungen nach Karl Fischer angewendet. Auch viele jodometrische oder bromometrische Bestimmungen, die sich mit den üblichen Indicatoren aus verschiedenen Gründen nicht durchführen lassen, werden mit der Dead-stop-Methode auf elegante Weise möglich gemacht.

Die Methode benötigt eine einfache Meßanordnung: An zwei kleine blanke Platinelektroden wird über ein Mikro-Amperemeter eine geringe *Gleichspannung* von wenigen Millivolt angelegt. Der genaue Wert der Spannung ist im Prinzip unwichtig.

Die in eine geeignete Titrationslösung eintauchenden Elektroden befinden sich durch die angelegte Spannung in einem bestimmten Polarisationszustand. Ändert sich der Polarisationszustand wie etwa im Äquivalenzpunkt vieler oxydimetrischer Bestimmungen, dann macht sich dies in einer Stromänderung bemerkbar. Sie kann je nach Art der Bestimmungsmethode eine plötzliche Stromzunahme, Stromabnahme oder eine nur im Äquivalenzpunkt auftretende Stromspitze sein. Immer ist die plötzliche Stromänderung, die von dem Meßinstrument angezeigt wird, charakteristisch für den Äquivalenzpunkt. Dubois u. Mitarb.[4] haben die Meßanordnung durch Verwendung elektronischer Anzeigegeräte verbessert. Sie bewiesen außerdem, daß sich die Dead-stop-Methode verallgemeinern läßt und daß sogar die Möglichkeit gegeben ist, Säuren und Laugen zu titrieren.

Franck[10] hat noch einen weiteren Beitrag zur Verallgemeinerung der Methode geleistet, dadurch, daß er statt einer Gleichspannung für seine Meßanordnung eine niederfrequente *Wechselspannung* verwendet hat. Die von ihm als „Polarisationsspannungstitration" bezeichnete Methode arbeitet mit *drei* Elektroden.

An die eine indifferente Elektrode wird die Polarisationsspannung angelegt. An der zweiten indifferenten Elektrode wird die Polarisationsspannung abgenommen und einem Wechselstromverstärker (Röhrenverstärker) mit Anzeigegerät zugeführt. Die dritte Elektrode ist für die beiden indifferenten Elektroden der geerdete Bezugs-

punkt. Sie wird Indicatorelektrode genannt und ist nicht indifferent. Von dieser Elektrode wird gefordert, daß der Polarisationswiderstand auf mindestens eine Ionenart der Titrationsreaktion ansprechen soll; bei Redoxreaktionen können drei Platinelektroden verwendet werden.

FRANCK hat gezeigt, daß mit der Wechselstrommethode im Gegensatz zur Gleichstrommethode auch *Fällungstitrationen* möglich sind und hat dies am Beispiel der mit $AgNO_3$-Lösung fällbaren Ionen bewiesen. Als

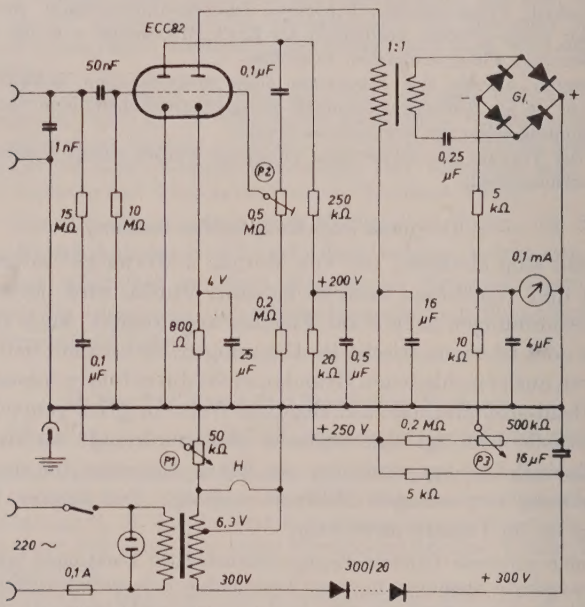


Abb. 1. Dead-stop-Titrationsgerät nach der Wechselstrommethode

Indicatorelektrode dient eine Ag-Elektrode. Die Anzeige des Äquivalenzpunktes ist auch in sehr verdünnten Lösungen außerordentlich scharf. Voraussetzung ist eine ausreichende Schwerlöslichkeit des zu fällenden Niederschlages. Wegen des äußerst niedrigen Polarisationsstromes braucht auf einen etwaigen Stoffumsatz an den Elektroden keinerlei Rücksicht genommen zu werden.

3. Die Meßanordnung

Wir haben die von FRANCK vorgeschlagene Meßanordnung verändert und vereinfacht, dergestalt, daß nicht mit *drei verschiedenen*, sondern mit *zwei gleichen* Elektroden gearbeitet wird; der Aufbau und die Bauelemente des elektronischen Meßteils sind umgestaltet.

In der Abb. 1 ist das vollständige, für Netzanschluß vorgesehene elektronische Instrument in seiner Wirkungsweise erkennbar.

Von der Heizspannung (6,3 V) wird über ein 50 KOhm-Potentiometer P_1 die Polarisationsspannung entnommen und über einen Trennkondensator und einen nachfolgenden hochohmigen Widerstand der einen Elektrode und gleichzeitig dem ersten Gitter der Doppeltriode zugeführt. Die andere Elektrode ist mit dem Erdpol des Gerätes verbunden. Die verstärkte Wechselspannung der ersten Triodenhälfte wird nach Art der üblichen NF-Verstärkung an das Gitter einer zweiten Stufe geführt, deren Anodenstrom auf einen NF-Übertrager von geeigneter Anpassungsgröße wirkt. Die Sekundärseite des Übertragers ist mit einem Meßgleichrichter verbunden. Der gleichgerichtete Strom wird von einem hinreichend empfindlichen, einfachen Meßinstrument angezeigt. Zur Kompensation der zu Beginn der Titration schon vorhandenen verstärkten Spannung dient das Potentiometer P_3, das eine beliebige Einstellung des Meßinstrumentes erlaubt. Ändert sich nun im Verlauf der Titration der Polarisationswiderstand der Elektroden, dann ändert sich gleichzeitig der Spannungsabfall an dem am Eingang befindlichen hochohmigen Widerstand. Diese Spannungsänderung wird ausreichend verstärkt und am Instrument sichtbar gemacht.

Als Elektroden haben sich amalgamierte Doppelelektroden aus Silber gut bewährt, die durch Einkitten zweier voneinander isolierter Silberdrähte mit Araldit (CIBA) in ein Glasrohr einfach herzustellen sind. Galvanisch versilberte Drahteinschmelzungen aus Platin oder Unedelmetall sind ebenfalls verwendbar. Zum Amalgamieren wird die Doppelelektrode zunächst in salpetersaure $Hg(NO_3)_2$-Lösung und anschließend in reines Hg getaucht. Mit einer einmal amalgamierten Doppel-Elektrode lassen sich etwa 30—40 Titrationen durchführen. Ein besonderes Reinigen der Doppelelektrode erübrigt sich. Wird die Elektrode täglich benutzt, dann ist ein tägliches Amalgamieren erforderlich und ausreichend.

Es empfiehlt sich, die Verbindung zwischen der Doppelelektrode und dem Gerät mit einer Abschirmleitung herzustellen. Das Gerät ist zu erden.

Zur Titrationsanordnung gehört noch ein Magnetrührer.

4. Die Titration mit Thallium(I)-Lösungen nach dem Dead-stop-Prinzip

So zahlreich die Anwendungsmöglichkeiten der Dead-stop-Methode auf oxydimetrische Titrationssysteme sind, so selten werden geeignete andere Titrationsreaktionen gefunden, deren Äquivalenzpunkt durch den sich ändernden Polarisationswiderstand an entsprechenden Elektroden angezeigt wird. Über die bereits erwähnten argentometrischen Bestimmungen und einem Hinweis von Franck[9] auf die Sulfattitration mit Pb^{2+}-Lösungen hinaus scheinen nur wenige weitere Möglichkeiten zu existieren, wie z. B. die Verwendung von Hg^{2+}-Lösungen und Hg-Elektroden. Ni^{2+}-Ionen mit Ni-Elektroden und Dimethylglyoxim oder Cu^{2+}-Ionen mit einem der zahlreichen Fällungsreagentien für Kupfer unter Verwendung von Cu-Elektroden kann man beispielsweise nicht bestimmen. Im Zuge dieser Arbeit wurden zahlreiche derartige Systeme ohne Erfolg untersucht.

Bei der Untersuchung des Titrationssystems Tl^+-Ionen/Tetraphenylobor-Ionen wurde mit amalgamierten Gold- oder besser Silberelektroden eine sehr scharfe Äquivalenzpunktanzeige gefunden.

Die Löslichkeit von $Tl(Ph_4B)$ wurde von Geilmann[11] mit Hilfe radiochemischer Methoden bestimmt. Sie ist geringer als 10^{-6} Mol/l und bietet daher die Voraussetzung für eine scharfe Endpunktserkennung.

Die Empfindlichkeit der beschriebenen Meßanordnung und die Genauigkeit der Äquivalenzpunktanzeige für das Titrationssystem Tl^+-Ionen/$(Ph_4B)^-$-Ionen ersieht man daraus, daß bei der Titration von etwa 50 ml einer 0,0001 m Tetraphenyloboratlösung mit einer 0,02 m $TlNO_3$-Lösung der Endpunkt durch einen einzigen Tropfen der Tl^+-Lösung eindeutig angezeigt wird. Noch schärfere Erkennungsmöglichkeiten eines Titrationsendpunktes wären sinnlos, weil die unvermeidlichen Fehler der erforderlichen volumetrischen Maßnahmen größer sind.

III. Die analytischen Bedingungen der Dead-stop-Kaliumbestimmung

1. Das Prinzip der Methode

Das Verfahren beruht auf dem einfachen Prinzip, die kaliumhaltige Lösung mit einer gemessenen Menge an $Na(Ph_4B)$-Überschuß zu fällen, auf ein genaues Fällungsvolumen aufzufüllen, zu filtrieren, ohne auf vollständige Filtration Wert zu legen, und einen aliquoten Teil des Filtrats mit der eingestellten $TlNO_3$-Lösung mit Hilfe einer Dead-stop-Endpunktanzeige zu titrieren.

Die untere Grenzkonzentration, bezogen auf das aufgefüllte Fällungsvolumen, ist etwa 0,002 m an K^+. Sie sollte nicht unterschritten werden.

2. Fällung von $K(Ph_4B)$

Um die Fällungseigenschaften von $K(Ph_4B)$ zu verbessern, ist eine Anzahl von Maßnahmen vorgeschlagen worden, die wir hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit für die $TlNO_3$/Dead-stop-Methode kritisch untersucht haben.

a) Reinigung der $Na(Ph_4B)$-Lösung. Kohler[15] betont, daß die Reinigung der $Na(Ph_4B)$-Lösung mit Aluminiumhydroxyd zur Erzielung genauer Ergebnisse und einer einigermaßen haltbaren Reagenslösung unumgänglich sei. Wir haben festgestellt, daß eine mit Natriumtetraphenyloborat „Merck" hergestellte 0,02 m Lösung auch ohne Reinigung mehrere Wochen haltbar ist. Die Lösung ist zwar ganz schwach trübe und wird durch die Reinigung klarer, doch werden durch den Reinigungsprozeß häufig Stoffe in die Reagenslösung eingeschleppt, die sich mitunter außerordentlich ungünstig auf die Eigenschaften des $K(Ph_4B)$ und der überstehenden Lösung und hieraus folgend auf das Analysenergebnis auswirken. Als Ursache sind herausgelöste Bindemittel der verschiedenen Filtrierpapiersorten (insbesondere der Faltenfilter) festgestellt worden. Eine „Reinigung" der mit dem Merckschen Reagens hergestellten Lösung darf und muß unterbleiben.

b) Flockungszusätze. Zur besseren Zusammenballung des Niederschlages ist von Rüdorff u. Zannier[17] der Zusatz von einigen Tropfen $AlCl_3$-Lösung vor der Fällung empfohlen worden. Auch andere Metallsalzlösungen, wie beispielsweise $CrCl_3$-Lösung und weitere, rufen ähnliche

Wirkungen hervor, sofern die Bedingungen für die hydrolytische Bildung der entsprechenden Metallhydroxyde günstig sind. GEILMANN u. GEBAUHR[12] erörterten in diesem Zusammenhang den Einfluß des $AlCl_3$-Zusatzes auf die Analysenergebnisse bei gravimetrischen Kaliumbestimmungen und stellten durchweg Plusfehler fest.

Die gute Flockung ist für die schnelle quantitative Abtrennung von $K(Ph_4B)$ von entscheidender Bedeutung. In dem hier beschriebenen Analysenverfahren wird aber nur ein Teil der filtrierten Lösung für die Bestimmung verwendet, so daß die Frage der Flockung nicht so wichtig ist wie bei den Methoden, die eine vollständige Abtrennung des Niederschlages verlangen.

Im Bedarfsfall kann man 0,5—1 ml einer wäßrigen 0,1 m $CrCl_3$-Lösung zusetzen. Die Flockungswirkung ist geringer als bei Anwendung einer $AlCl_3$-Lösung, dafür ist der Fehlereinfluß unmerklich.

c) pH-Bedingungen. Der günstigste pH-Wert für die Fällung des $K(Ph_4B)$ ist häufig erörtert worden; meist wird ein *essigsaures* Medium empfohlen.

KOHLER[15] hat als erster auf gewisse Vorteile der Fällung in *mineralsaurer* Lösung hingewiesen. Die Zersetzlichkeit von $Na(Ph_4B)$ in saurer Lösung ist aber recht beträchtlich. Zum Beispiel gibt eine 0,1 n schwefelsaure, 0,02 m $Na(Ph_4B)$-Lösung nach 15 Std Stehen keinerlei Nachweisreaktion mehr für Tetraphenyloborat-Ionen. Sie ist also völlig zersetzt. Schon in einer 0,1 n essigsauren Lösung ändert sich der Faktor der $Na(Ph_4B)$-Lösung innerhalb 24 Std um 8%.

Daß man die Fällung aus etwa 0,1 n mineralsaurer Lösung dennoch vornehmen kann, liegt an der nur langsamen Zersetzlichkeit des schwerlöslichen Niederschlages; daß auch dieser zersetzt wird, wurde von GEILMANN u. GEBAUHR[12] nachgewiesen. Doch können auch unter diesen Umständen gute Analysenergebnisse durch Fehlerkompensation zustande kommen.

Nach RÜDORFF u. ZANNIER[18] kann der Überschuß der gemessenen Menge an $Na(Ph_4B)$-Lösung nach der Fällung in aliquoten Teilen des Filtrats mit Erfolg nach VOLHARD bestimmt werden, selbst wenn man in 0,1 n mineralsaurer Lösung gefällt hat. Die Zersetzlichkeit des Reagenses in saurem Medium wird von den Verff. durch Reinigungsmaßnahmen gemindert.

Führt man die einzelnen Analysenoperationen, wie Fällung der 0,1 n sauren kaliumhaltigen Lösung, Filtration und Zugabe des Silbernitratüberschusses zum aliquoten Filtratanteil schnell hintereinander durch, dann mag bei nicht zu hohen Genauigkeitsanforderungen die Zersetzlichkeit des Reagenses geringere Bedeutung haben. Der $Ag(Ph_4B)$-Niederschlag ist infolge seiner großen Schwerlöslichkeit bereits recht beständig im sauren Medium.

Ein zur Wiederholung der Kaliumbestimmung nach etwa 7—10 min entnommener aliquoter Filtratanteil gibt aber nach unseren Versuchen bereits einen Fehler von über 1,5%. Ein Zeitverzug von 1 Std führt zu Fehlern von über 5%. Bei einer Serienanalyse von beispielsweise 20 Kaliumbestimmungen nebeneinander ergibt sich zwangsläufig ein Zeitverzug und dadurch ein Fehler. Jander u. Anke[14] versuchten, die konduktometrische Fällungstitration des Kaliums mit $Na(Ph_4B)$ in mineralsaurer Lösung durchzuführen. Die Unbeständigkeit des Tetraphenyloborats gegenüber Mineralsäuren verhinderte jedoch die Ausbildung eindeutig feststellbarer Äquivalenzpunkte.

Es ist daher grundsätzlich ratsam, bei der Rücktitration des Reagensüberschusses in schwach saurem Medium zu arbeiten. In dem hier beschriebenen Verfahren werden die anfangs meist mineralsauren Analysenlösungen vor der Fällung mit Natriumacetat auf einen ungefähren p_H-Wert von 3,5 gepuffert; die Gefahr störender Einwirkungen durch Metallionen wie Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} oder Al^{3+} ist dabei nur bei Gegenwart größerer Mengen von Bedeutung; diese dürfte man durch geeignete Komplexbildner maskieren können, die ihrerseits den weiteren Verlauf der Analyse nicht stören.

Die Beständigkeit einer mit NaOH versetzten $Na(Ph_4B)$-Lösung übertrifft diejenige der neutralen Reagenslösung außerordentlich. Der Titer einer alkalischen $Na(Ph_4B)$-Lösung verändert sich selbst nach kurzem Aufkochen nicht.

Es ist ein wesentlicher Vorteil der Thalliumnitrat/Dead-stop-Methode, daß die Rücktitration des Überschusses einer *alkalischen* $Na(Ph_4B)$-Lösung ebensogut in *alkalischer* wie in *schwach saurer* Lösung vorgenommen werden kann. Durch die Fällung des Kaliums im alkalischen Medium lassen sich störende Ammoniumsalze und Salze organischer Basen auf sehr einfache Weise eliminieren, wie im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

3. Kaliumbestimmungen in Gegenwart von Ammoniumsalzen und Salzen organischer Basen

Im sauren Medium fallen die Kalium- und Ammonium-Ionen und die entsprechenden organischen Kationen *gemeinsam* aus.

Die Kaliumbestimmung neben diesen Kationen kann auf verschiedene Weise erfolgen. Sollen beispielsweise Kalium *und* Ammonium bestimmt werden, dann kann die Menge des Fällungsreagenses der Summe beider angepaßt werden und die Rücktitration des schwach sauren Reagensüberschusses in der üblichen Weise erfolgen. Ammonium wird dann getrennt nach einer der bekannten Methoden bestimmt, z. B. mit der Destillations- oder der Formaldehydmethode. Der Kaliumwert ergibt sich aus der Differenz.

Die gemeinsame Fällung von Kalium und Ammonium hat aber den Nachteil des hohen Verbrauches an teurem Reagens und den Nachteil, daß die Genauigkeit der Kaliumbestimmung von der der Ammoniumbestimmung abhängt. Beide Nachteile können aufgehoben werden, wenn vor der Kaliumbestimmung die Ammoniumsalze abgeraucht werden.

Die Kaliumbestimmung neben Ammonium ist nach der Thalliumnitrat/Dead-stop-Methode *direkt* möglich, wenn man die Kalium- und Ammonium-Ionen enthaltende Lösung mit Natronlauge auf einen p_H-Wert von über 9 bringt und zur Bindung der dabei noch verbleibenden Spuren an NH_4^+-Ionen überschüssiges Formaldehyd zusetzt. Es kann bei Zimmertemperatur oder heiß gefällt werden. Das Aufkochen der Lösung vor der Fällung und die Reagenszugabe zur heißen Lösung sind der Fällung in der Kälte vorzuziehen, weil durch das Kochen die Hauptmenge an Ammoniak entfernt wird und ein besser filtrierbarer Niederschlag entsteht, wodurch eine schnelle Filtration und auch eine größere Genauigkeit erzielt werden.

Die Eliminierung von Ammonium durch Fällung in alkalischer und Formalin enthaltender Lösung wurde schon von Rüdorff u. Zannier[19] und von Berkhout u. Jongen[3] vorgeschlagen. Nach diesen Untersuchungen ist der $K(Ph_4B)$-Niederschlag ammoniumfrei; er wird quantitativ abgetrennt, in Aceton gelöst und mit Silbernitrat bestimmt.

Man kann zunächst die Ammoniakbestimmung nach der Formaldehydmethode und anschließend in der gleichen Lösung nach Zusatz von überschüssigem NaOH die Kaliumbestimmung vornehmen.

4. Störende Elemente bei der Dead-stop-Kaliumbestimmung

a) Kationen. Mit $Na(Ph_4B)$-Lösungen reagieren außer den schweren Alkalimetallen und Ammonium bei p_H 3,5 nur wenige der häufiger vorkommenden Elemente zu schwerlöslichen Verbindungen, nämlich Hg^+, Hg^{2+}, Ag^+, Th^{4+}, Au^{3+}. Im neutralen Medium bildet Cu^{2+} auffallend schwerlösliche Verbindungen bei gleichzeitiger Zersetzung des Reagenses; Cu^{2+} wird zu einwertigem Cu^+ reduziert.

Im alkalischen Medium kommt eine Störung durch die meisten der genannten Ionen nicht in Betracht.

b) Anionen. Bei Anwendung einer $TlNO_3$-Lösung als Titrationsreagens fallen die bei der Silbernitratmethode notwendigen Einschränkungen zum großen Teil weg. Die Gegenwart von Chloriden, Cyaniden, Sulfaten, Phosphaten, Citraten, Komplexonen und anderer häufig vorkommender Verbindungen stört nicht. Jodide und Sulfide dürfen nicht vorhanden sein.

In alkalischer Lösung werden durch die Gegenwart von Äthylendiamintetraacetat die Amalgamelektroden inaktiv.

c) Oxydationsmittel. Ganz allgemein zersetzen starke Oxydationsmittel das Reagens.

IV. Arbeitsvorschriften

1. Einstellen der Lösungen

a) $TlNO_3$-Lösung. Zur Herstellung von 2 Litern einer 0,02 molaren $TlNO_3$-Lösung werden 10,656 g des reinen getrockneten $TlNO_3$ (Merck) eingewogen.

b) $Na(PH_4B)$-Lösung. Für 2 Liter der einzustellenden $Na(Ph_4B)$-Lösung werden 13,7 g Natriumtetraphenyloborat pro analysi (Merck) eingewogen. Die Lösung ist ungefähr 0,02 molar.

c) KCl-Lösung. Zur Titerstellung der $Na(Ph_4B)$-Lösung wird eine genau 0,02 m KCl-Lösung durch Einwägen von 1,491 g KCl pro analysi (Merck) für 1 Liter Maßlösung hergestellt*.

d) Ermittlung des Faktors der $Na(Ph_4B)$-Lösung in saurem Medium (Der „saure Faktor"). 20 ml der 0,02 m KCl-Lösung werden in einen 100 ml-Meßkolben pipettiert und mit 0,4 ml 6 n Salzsäure versetzt. Zur Flockungshilfe empfiehlt es sich, 1 ml einer 0,1 m $CrCl_3$-Lösung zuzugeben. Nach Pufferung mit 5 ml 0,5 m Natriumacetatlösung wird mit 25 ml der einzustellenden $Na(Ph_4B)$-Lösung gefällt und auf die 100 ml-Marke aufgefüllt.

Man filtriert durch ein trockenes Schwarzbandfilter (Schleicher & Schüll Nr. 589[1])**. Das zuerst trübe laufende Filtrat wird verworfen. Von dem Rest werden 50 ml abpipettiert und in einen kleinen Titrierbecher gegeben. Nach Eintauchen der amalgamierten Doppel-Silberelektrode wird titriert. Es ist eine 10 ml-Bürette mit 1/50 Einteilung für die $TlNO_3$-Lösung zu verwenden. Im Äquivalenzpunkt springt der Instrumentenanzeiger infolge plötzlichen Abfalls des Polarisationswiderstandes an das linke Skalenende.

Berechnung des „sauren Faktors" der $Na(Ph_4B)$-Lösung:

$$F = \frac{[\text{ml } TlNO_3\text{-Lösung (zurücktitriert)} \cdot 2] + 20}{25}$$

e) Ermittlung des Faktors der $Na(Ph_4B)$-Lösung im alkalischen Medium. Der „alkalische Faktor". Für die Anwendung der $Na(Ph_4B)$-Reagenslösung zur Kaliumbestimmung im alkalischen Medium muß die Einstellung des Titers ebenfalls im alkalischen Medium vorgenommen werden. Der „alkalische Faktor" unterscheidet sich um einen geringen Betrag vom „sauren Faktor".

20 ml der 0,02 m KCl-Lösung werden in einen 100 ml-Meßkolben pipettiert***. Nun werden 1 ml einer 2 n NaOH-Lösung und eine Spatelspitze MgO als Flockungshilfe zugegeben und der Kolbeninhalt erhitzt. Die noch heiße Lösung wird mit 25 ml der einzustellenden $Na(Ph_4B)$-Lösung gefällt, nochmals bis annähernd zur Siedetemperatur erhitzt, anschließend abgekühlt und bis zur 100 ml-Marke aufgefüllt.

Man filtriert, titriert und berechnet den Faktor wie unter 1. d) vorgeschrieben.

---

* Man könnte die Tetraphenyloboratlösung direkt mit der genauen $TlNO_3$-Lösung einstellen. Da die geringe Löslichkeit des Kaliumniederschlages trotz Reagensüberschuß immerhin so groß ist, daß 0,2% des Kaliums nicht erfaßt werden, stellt man zweckmäßig die $Na(Ph_4B)$-Lösung mit der 0,02 m KCl-Lösung ein, um diesen Fehler zu eliminieren. Man mag daraus erkennen, wie genau die Dead-stop-Endpunktserkennung bei der Titration von Tetraphenyloboratlösungen mit Thalliumnitratlösungen ist. Aus diesem Grunde müssen für die Volumenabmessungen auch mindestens 20 ml- oder 25 ml-Pipetten verwendet werden, um die Volumenfehler, die die Hauptfehler dieser Methode ergeben, kleinzuhalten.

** Andere Filtersorten dürfen erst nach genauer Prüfung verwendet werden, denn es hat sich gezeigt, daß durch sehr geringe Ammoniumgehalte in vielen Papieren eine „Adsorption" des Reagenses verursacht wird.

*** Es dürfen nur Meßkolben verwendet werden, die auf Maßgerechtigkeit nach vorangegangener Erhitzung geprüft sind.

2. Durchführung der Analyse von Kaliumsalzlösungen

a) Bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen oder Salzen organischer Basen. Die Einwaage ist so zu wählen, daß die Konzentration an Kalium etwa 30 bis 90 mg K^+/100 ml Probelösung beträgt. Außerdem soll die Probelösung 0,1 n mineralsauer sein. 20 ml dieser Lösung werden in einen 100 ml-Meßkolben pipettiert, zur Flockungshilfe mit 1 ml einer 0,1 m $CrCl_3$-Lösung versetzt, mit 5 ml einer 0,5 m Natriumacetatlösung gepuffert und mit 25 ml der eingestellten $Na(Ph_4B)$-Lösung gefällt. Nach Auffüllen der Fällungslösung auf die 100 ml-Marke wird durch ein trockenes Schwarzbandfilter (Schleicher & Schüll Nr. 589[1]) filtriert. Das zuerst trübe laufende Filtrat wird verworfen.

Vom Filtrat werden 50 ml in einen kleinen Titrierbecher pipettiert und mit der 0,02 m $TlNO_3$-Lösung titriert.

Ausrechnung des Analysenergebnisses:

mg K^+ = ([F · 25] — [2 · Anzahl ml $TlNO_3$-Lösung]) · 0,7819* [F = „saurer Faktor" der $Na(Ph_4B)$-Lösung].

Die Temperatur der Lösungen ist bei allen Operationen 20° C. Nach der Analyse wird die abgespülte Doppelelektrode mit einem Tuch leicht abgewischt.

b) Bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen und Salzen organischer Basen, die eliminiert werden sollen. Die Eliminierung der Ammoniumsalze erfolgt durch Zusatz von Natronlauge und Formaldehyd.

Bemerkung zur Bemessung der Natronlauge: Zu 20 ml einer Lösung, deren Konzentration an Kalium etwa 30 — 90 mg K^+/100 ml ist, wird die dem NH_4^+-Gehalt äquivalente und die zur Neutralisation vorhandener freier Säure erforderliche Menge an 2 n NaOH-Lösung gegeben. Darüber hinaus soll ein Überschuß von ungefähr 1 ml der 2 n NaOH-Lösung vorliegen. Der Gehalt an freier Säure und an Ammonium-Ionen muß daher bekannt sein oder muß bestimmt werden. Ein zu hoher Überschuß an NaOH gibt merkliche Plusfehler. Zum Beispiel erhält man bei einem Überschuß von 5 ml statt 1 ml der 2 n NaOH-Lösung in 20 ml einer Lösung, die 15,0 mg K^+ enthält, 15,2 mg K^+ als Ergebnis.

Die Einwaage ist so zu wählen, daß in 100 ml der zu untersuchenden Lösung 30 bis 90 mg K^+ enthalten sind.

20 ml dieser Lösung werden in einen 100 ml-Meßkolben pipettiert und mit einer der Vorbemerkung entsprechenden Menge an 2 n Natronlauge versehen. Nach der Zugabe einer Spatelspitze MgO als Flockungshilfe, die sich bei der Analyse reiner Kaliumsalzlösungen als nützlich erweist, wird der Kolbeninhalt einige Minuten gekocht. Anschließend wird die heiße Lösung mit 2 ml einer 35%igen Formalinlösung versetzt und noch heiß mit 25 ml der eingestellten $Na(Ph_4B)$-Lösung gefällt. Nach nochmaligem kurzen Erhitzen wird abgekühlt, auf die 100 ml-Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Schwarzbandfilter filtriert. 50 ml des Filtrates werden mit der 0,02 m $TlNO_3$-Lösung titriert.

mg K^+ = ([F_a · 25] — [2 · Anzahl ml $TlNO_3$-Lösung]) · 0,7819 [F_a = „alkalischer Faktor" der $Na(Ph_4B)$-Lösung].

Nach jeder Analyse wird die abgespülte Silberelektrode mit einem Tuch leicht abgewischt.

3. Analysen von Kaliumsalzen

Tab. 1 (S. 332) bringt die Ergebnisse von 10 nach der Arbeitsvorschrift unter 2.a) in *schwach saurem* Medium durchgeführten Kaliumbestimmungen.

* Der Zahlenfaktor 0,7819 ergibt sich aus der Äquivalenzbeziehung des Reagenses zum Kalium; 1 ml einer 0,02 molaren $Na(Ph_4B)$-Lösung entspricht 0,7819 mg Kalium.

Tabelle 1

Vorgelegt mg K^+	Gefunden mg K^+	Fehler %	p_H-Wert	Bemerkungen
15,64	15,62	— 0,1	3,5	
15,64	15,64	0,0	3,5	
15,64	15,67	+ 0,2	3,5	
15,64	15,64	0,0	3,5	30 min nach der Fällung titriert
15,64	15,64	0,0	3,5	60 min nach der Fällung titriert
10,65	10,66	+ 0,1	3,5	
10,65	10,66	+ 0,1	3,5	
10,65	10,65	0,0	3,5	
10,65	10,66	+ 0,1	3,5	30 min nach der Fällung titriert
10,65	10,64	— 0,1	3,5	60 min nach der Fällung titriert

Die Tabellenwerte zeigen, daß bei einem durch Puffern der mineralsauren Lösung mit Natriumacetat erhaltenen p_H-Wert von etwa 3,5 sehr genau reproduzierbare Werte erhalten werden, auch wenn nach der Fällung nicht sofort filtriert und titriert wird.

Die Tab. 2 zeigt die Ergebnisse von 6 nach der Vorschrift, aber bei den p_H-Werten 1,8 und 1 durchgeführten Kaliumanalysen.

Tabelle 2

Vorgelegt mg K^+	Gefunden mg K^+	Fehler %	p_H-Wert	Bemerkungen
15,64	15,64	0,0	1,8	sofort titriert
15,64	16,03	+ 2,5	1,8	30 min nach der Fällung titriert
15,64	16,38	+ 4,75	1,8	60 min nach der Fällung titriert
15,64	15,79	+ 0,9	1	sofort titriert
15,64	16,71	+ 6,5	1	30 min nach der Fällung titriert
15,65	17,54	+ 11,5	1	60 min nach der Fällung titriert

Man erkennt, daß in stärker sauren Lösungen nur dann genaue Werte erhalten werden, wenn sofort filtriert und titriert wird. Die kaliumhaltige Lösung ist ursprünglich 0,1 normal salzsauer. Durch die Fällung und durch das Auffüllen verdünnt sich die Säurekonzentration auf ungefähr 0,02 normal.

Man sieht außerdem, daß eine *nach* dem Fällen und Auffüllen noch 0,1 normal salzsaure Lösung auch bei sofortigem Filtrieren und Titrieren wegen fortschreitender Zersetzung des Reagenses keine genauen Werte mehr liefert.

Die Tab. 3 enthält Beispiele der *alkalischen* Titrationsmethode. Die Molverhältnisse K^+:NH_4^+ waren 1:1, 1:2 und 1:5.

Tabelle 3

Vorgelegt mg K^+	Vorgelegt mg NH_4^+	Gefunden mg K^+	Fehler %	Verhältnis K^+:NH_4^+
15,64	—	15,65	+ 0,1	—
15,64	—	15,64	0,0	—
15,64	7,2	15,63	— 0,1	1 : 1
10,50	5,1	10,51	+ 0,1	1 : 1
10,50	9,8	10,52	+ 0,2	1 : 2
10,50	9,8	10,51	+ 0,1	1 : 2
15,64	36,0	15,68	+ 0,3	1 : 5

Bei wesentlich höheren Ammoniumgehalten und dem dadurch notwendigen Zusatz größerer Mengen an NaOH steigen die Plusfehler auf etwa 0,5% (bezogen auf K^+).

In Fällen großen Ammoniumsalzüberschusses ist die Abrauchmethode nach Möglichkeit vorzuziehen.

V. Die Bestimmung von Ammoniumsalzen und Salzen organischer Basen

Die Bestimmung von Ammoniumsalzen und von zahlreichen Salzen organischer Basen mit der $TlNO_3$/Dead-stop-Methode erfolgt in einer der Bestimmung des Kaliums völlig analogen Weise. Es kommen selbstverständlich nur Bestimmungen in schwach saurem Medium in Betracht; die Durchführung der Titereinstellung der $Na(Ph_4B)$-Lösung muß dem jeweiligen analytischen Problem angepaßt werden.

Die Niederschläge sind mitunter schnell und sehr gut filtrierbar, die Analysen sehr einfach und genau durchzuführen. Chinolin ist z. B. sehr exakt zu bestimmen.

Die $TlNO_3$/Dead-stop-Methode kann daher noch für weitere Anwendungsbereiche mit Vorteil herangezogen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll jedoch nicht näher darauf eingegangen werden.

VI. Die K_2O-Bestimmung in P/K- und N/P/K-Düngern

1. Vorbemerkungen

Während die schnelle und genaue analytische Erfassung der Komponenten Stickstoff und P_2O_5 in Volldüngern verhältnismäßig zufriedenstellend gelöst ist, entspricht die K_2O-Bestimmung noch nicht dem praktischen Bedürfnis. Das große technische Interesse an der K_2O-Bestimmung in Düngern war Anlaß vieler Verbesserungsversuche, von denen sich auch einige mit der Verwendung von $Na(Ph_4B)$ befaßten. Die schnellsten K_2O-Bestimmungen liefert zweifellos die flammenphotometrische Methode, die

hier deshalb Erwähnung findet, weil in der Tab. 4 über Düngeranalysen flammenphotometrische Vergleichswerte herangezogen sind.

Die Anwendbarkeit der $TlNO_3$/Dead-stop-Methode für Düngeranalysen wurde besonders ausführlich untersucht und an über 1000 Beispielen geprüft. Hinsichtlich der Genauigkeit darf diese Methode gegenüber den anderen Bestimmungsmethoden, beispielsweise der Perchloratmethode oder der Platinmethode, als überlegen, mindestens aber als gleichwertig angesehen werden; in der Schnelligkeit der Ausführung übertrifft sie die anderen Methoden bei weitem.

Man kann, wie gezeigt wird, die K_2O-Bestimmung in P/K- und N/P/K-Düngern auf verschiedene Weise vornehmen.

Wird nur der K_2O-Wert benötigt und nicht der Gehalt an NH_3-Stickstoff, dann empfiehlt sich im allgemeinen die alkalische Titration. Auch das vorherige Abrauchen der Ammoniumsalze und die nachfolgende Titration in schwach saurem Medium liefert genaue Werte.

Wird aus betriebstechnischen Gründen außer dem Gehalt an Gesamtstickstoff auch der Anteil des NH_3-Stickstoffs nach einer der üblichen Methoden bestimmt, so könnte man bei der Kaliumbestimmung auf die Abtrennung oder Eliminierung der Ammoniumsalze verzichten und aus der durch gemeinsame Fällung erhaltenen Summe den Kaliumwert als Differenz ermitteln. Die Eliminierung des Ammoniums durch die alkalische Titration ist jedoch weit zweckmäßiger, weil weniger Reagens verbraucht wird und weil der Kaliumwert hinsichtlich der Genauigkeit vom getrennt ermittelten Ammoniumwert unabhängig ist.

Die ebenfalls sehr genaue Abrauchmethode ist für Einzelbestimmungen wegen des Zeitbedarfes von ungefähr 1 Std für das Abrauchen der Ammoniumsalze ungünstig. Bei Serienanalysen kann dieser Zeitverlust weitgehend ausgeglichen werden.

Die Wahl zwischen der alkalischen Bestimmungsmethode und der K_2O-Bestimmung in schwach saurem Medium mit Abrauchen der Ammoniumsalze wird den jeweils vorliegenden Verhältnissen entsprechend zu treffen sein.

2. Vergleichsanalysen

In der Tab. 4 sind einige Ergebnisse von K_2O-Analysen der N/P/K-Volldünger „KAMPKA 10/10/15" und „KAMPKA 12/12/21" aufgeführt.

Der Handelswert der Volldünger richtet sich nach dem Prozentgehalt an N, P_2O_5 und K_2O. Die Zuverlässigkeit der Analysenmethoden hat daher grundsätzliche Bedeutung.

Die Perchloratmethode als Konventionsmethode, ebenfalls die in vielen Produktionsbetrieben übliche Platinmethode und die Flammenphotometer-Methode* sind zum Vergleich herangezogen.

* Zeiß Flammenzusatz zum Spektralphotometer PMQ II.

Tabelle 4

Probe Nr.	Perchlorat-Methode % K_2O	Platin-Methode % K_2O	Flammenphotometer % K_2O	Neue Methode % K_2O
1.	15,07	15,12	15,04	15,08
	14,78	14,94	15,41	15,04
	14,92			
2.	15,09	15,09	14,88	15,00
	14,90	14,97	15,11	15,03
	15,02			
	14,86			
3.	15,03	14,90	15,17	15,01
	14,91	15,03	14,96	15,04
	14,72			
	15,22			
4.	15,07	15,08	14,96	15,02
	14,92	15,01	14,80	15,06
	14,78			
5.	14,92	14,97	15,15	15,01
	14,97	15,08	14,96	15,01
	15,04			
6.	21,11	21,08	21,35	21,06
	21,28	21,00	21,09	21,05
	21,41			
7.	21,31	21,20	21,43	21,18
	20,92	21,06	21,06	21,14
	21,09			
8.	20,90	20,83	21,02	20,98
	20,92	20,97	21,18	21,03
	21,08			

3. Fehlerdiskussion

Die Berechnung der mittleren Abweichung der nach den verschiedenen Analysenmethoden erhaltenen K_2O-Werte würde wegen des Fehlens „wahrer" Werte kein richtiges Bild der zu vergleichenden Leistungsfähigkeit der einzelnen Methoden liefern.

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit einer K_2O-Bestimmungsmethode kann die Reproduzierbarkeit der K_2O-Werte von Mehrfachbestimmungen herangezogen werden, allerdings mit der Einschränkung, daß systematische Fehler auf diese Weise nicht erkannt werden. Es wurde nun die Reproduzierbarkeit von je 100 Düngeranalysen nach den obigen 4 Methoden in Doppel- oder Mehrfachbestimmungen geprüft und die mittlere Abweichung in Prozenten vom K_2O-Wert des Düngemittels ausgedrückt. Die Tab. 5 (S. 336) zeigt das Ergebnis.

Die $TlNO_3$/Dead-stop-Methode ist also den anderen Analysenverfahren weit überlegen.

Die nach der neuen Methode bestimmten, in der Tab. 4 angegebenen K_2O-Gehalte haben eine größere Vertrauenswürdigkeit als die nach den anderen Methoden bestimmten K_2O-Werte. Das gilt auch dann, wenn

Tabelle 5

K_2O-Bestimmungsmethode	Mittlere Abweichung vom K_2O-Wert in %
Perchloratmethode	0,20
Platinmethode	0,12
Flammenphotometer-Methode	0,26
$TlNO_3$/Dead-stop-Methode	0,03

die Abweichungen von den nach der Perchlorat-Konventionsmethode erhaltenen Werten relativ groß sind.

4. Zeitbedarf für Serien-K_2O-Bestimmungen

Der Zeitbedarf für 20 K_2O-Bestimmungen in N/P/K-Düngern, die von einer hinreichend geschulten Arbeitskraft vom Einwägen der Proben an bis zur Berechnung der Ergebnisse aufzuwenden ist, beträgt 3 Std.

5. Arbeitsvorschriften

Die einfachste K_2O-Bestimmung in Gegenwart von Ammoniumsalzen in N/P/K-Düngemitteln ist die Methode der alkalischen Fällung und Titration. Da in manchen Fällen die Methode des vorherigen Abrauchens der Ammoniumsalze angebracht sein mag, wenn z. B. Zusätze organischer Art störend wirken würden, werden im folgenden für beide Analysenverfahren die Arbeitsvorschriften wiedergegeben.

Die Arbeitsvorschriften gelten für Dünger bis 23% K_2O-Gehalt. Bei höheren K_2O-Gehalten würde die vorgesehene Menge des Fällungsreagenses nicht mehr ausreichen. Bei höheren K_2O-Gehalten ist daher die Konzentration der Ausgangslösungen durch kleinere Einwaagen oder durch größere Lösungsvolumina entsprechend zu ändern.

a) Die K_2O-Bestimmung in N/P/K-Düngemitteln; Eliminierung der Ammoniumsalze. (Alkalisches Bestimmungsverfahren.) 0,500 g des gemahlenen Düngers (beispielsweise die N/P/K-Dünger 14/14/14, 10/10/15, 6/12/18, 12/12/21 u. a.) werden in einem 100 ml-Meßkolben nach Zugabe von 2 ml 6 n Salzsäure und wenig Wasser durch Erwärmen gelöst. Nach Auffüllen auf die 100 ml-Marke werden 20 ml dieser Lösung in einen weiteren 100 ml-Meßkolben pipettiert, mit 2 ml 2 n NaOH-Lösung versetzt und einige Minuten aufgekocht. Zur heißen Lösung werden 2 ml einer 35%igen Formaldehydlösung und anschließend genau 25 ml der eingestellten $Na(Ph_4B)$-Lösung gegeben. Zur Verbesserung der Niederschlagseigenschaften wird noch einmal bis annähernd zum Siedepunkt erhitzt. Die Fällungslösung wird nach dem Abkühlen auf die 100 ml-Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Schwarzbandfilter (Schleicher & Schüll Nr. 589[1]) filtriert. Das anfangs trübe laufende Filtrat wird verworfen. Genau 50 ml des Filtrates werden mit der eingestellten 0,02 m $TlNO_3$-Lösung, die sich in einer automatischen 10 ml-Bürette mit 1/50 Einteilung befindet, und der beschriebenen Meßanordnung titriert. Die Endpunktanzeige ist sehr scharf und eindeutig.

Ermittlung des K_2O-Wertes:

Prozent K_2O im Dünger

$= ([F_a \cdot 25] - [2 \cdot \text{Anzahl ml der } TlNO_3\text{-Lösung}]) \cdot 0{,}9419$*

F_a ist der „alkalische Faktor" der $Na(Ph_4B)$-Lösung.

* Der Zahlenfaktor 0,9419 ergibt sich aus der Äquivalenzbeziehung: 1 ml einer 0,02 molaren $Na(Ph_4B)$-Lösung entspricht 0,9419 mg K_2O.

Nach der Titration empfiehlt es sich, die abgespülte Doppelelektrode mit einem Tuch leicht abzuwischen.

b) Die K_2O-Bestimmung in N|P|K-Düngemitteln nach vorheriger Abtrennung der Ammoniumsalze. (Das saure Bestimmungsverfahren.) Jeweils 0,500 g der gemahlenen Dünger werden in kleine Porzellantiegel eingewogen und nach Anfeuchten mit wenigen Tropfen konz. Salzsäure etwa $^3/_4$ -1 Std im Muffelofen bei 450—500° C erhitzt. Nach dem Erhitzen wird der Tiegelinhalt in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt. Beim Überspülen und zur Auflösung der Proben werden insgesamt 2 ml einer 6 n Salzsäure und wenig Wasser verwendet.

Der zur Auflösung erwärmte Kolbeninhalt wird abgekühlt und auf die 100 ml-Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 20 ml in einen weiteren 100 ml-Meßkolben pipettiert, mit 1 ml einer 0,1 m $CrCl_3$-Lösung zur Flockungshilfe versetzt, mit 5 ml einer etwa 0,5 molaren Natriumacetatlösung gepuffert und anschließend mit genau 25 ml der eingestellten 0,02 m $Na(Ph_4B)$-Lösung gefällt.

Nach Durchschütteln und Auffüllen bis zur 100 ml-Marke wird durch ein trockenes Schwarzbandfilter filtriert. Die ersten ml des Filtrats werden verworfen. Genau 50 ml des Filtrates titriert man mit der 0,02 m $TlNO_3$-Lösung in der beschriebenen Meßanordnung.

Die Ermittlung des K_2O-Gehaltes erfolgt ganz analog dem alkalischen Bestimmungsverfahren, nur mit dem Unterschied, daß für F nunmehr der „saure Faktor" der $Na(Ph_4B)$-Lösung einzusetzen ist.

Prozent K_2O im Dünger

$= ([F \cdot 25] - [2 \cdot$ Anzahl ml der $TlNO_3$-Lösung$]) \cdot 0{,}9419$

Nach der Titration wird die abgespülte Elektrode mit einem Tuch leicht abgewischt.

Zusammenfassung

Es wird eine Bestimmungsmethode für Kalium, Ammonium und für Salze organischer Basen beschrieben, die auf der Fällung dieser Stoffe mit Natriumtetraphenyloboratlösung und nachfolgender Titration des nicht verbrauchten Fällungsreagenses mit einer $TlNO_3$-Lösung beruht. Der Äquivalenzpunkt wird sehr scharf und genau mit Hilfe einer relativ einfachen elektrischen Anordnung nach dem „Dead-stop"-Prinzip angezeigt. Der Aufbau und die Wirkungsweise des elektronischen Gerätes werden mitgeteilt.

Die im Zusammenhang mit der Verwendung von Natriumtetraphenyloborat (Merck) als analytisches Reagens auftretenden chemisch-analytischen Probleme und die wichtigsten Gesichtspunkte zur Erzielung einer optimalen Genauigkeit des Verfahrens werden erörtert.

Die Eignung des Verfahrens für die K_2O-Bestimmung in handelsüblichen Düngern wird besonders eingehend geprüft und an über 1000 Vergleichsanalysen bestätigt; einige dieser Beispiele werden wiedergegeben.

Die Schnelligkeit des Verfahrens ermöglicht die Durchführung von 50 K_2O-Bestimmungen im Tag, gerechnet vom Einwiegen der Proben bis zur Ausrechnung der Ergebnisse, durch eine eingearbeitete Arbeitskraft.

Ich habe Herrn Dr. K. Geiersberger für manche wertvollen Hinweise und Anregungen und Fräulein U. Saffran für die sorgfältige Ausführung der zahlreichen Analysen zu danken.

Literatur

[1] Barnard, jr. A. J.: Chemist-Analyst **44**, 104 (1955). — [2] Berkhout, H. W.: Chem. Weekbl. **1952**, 909; vgl. diese Z. **140**, 61 (1953). — [3] Berkhout, H. W., and G. H. Jongen: Chem. Weekbl. **1955**, 607; vgl. diese Z. **150**, 216 (1956). — [4] Dubois, E., u. Mitarb.: Ann. Univ. Saraviensis **I**, 237, 319 (1952). — [5] Findeis, jr. A. F., and T. de Vries: Analyt. Chemistry **28**, 209 (1956); vgl. diese Z. **153**, 194 (1956). — [6] Flaschka, H., u. H. Abdine: diese Z. **144**, 415 (1955). — [7] Flaschka, H., A. M. Amin u. A. Holasek: diese Z. **138**, 241 (1953). — [8] Foulk, C. W., and A. T. Bawden: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); vgl. diese Z. **89**, 283 (1932). — [9] Franck, U. F.: Vortr. 54. Hauptvers. Dtsch. Bunsenges. Goslar. — [10] Franck, U. F.: Z. Elektrochem. **58**, 348 (1954). — [11] Geilmann, W.: Angew. Chem. **66**, 454 (1954) (Vortragsreferat). — [12] Geilmann, W., u. W. Gebauhr: diese Z. **139**, 161 (1953). — [13] Hahn, F. L.: diese Z. **145**, 97 (1955). — [14] Jander, G., u. A. Anke: diese Z. **154**, 8 (1957). — [15] Kohler, M.: diese Z. **138**, 9 (1953). — [16] Raff, P., u. W. Brotz: diese Z. **133**, 241 (1951). — [17] Rüdorff, W., u. H. Zannier: diese Z. **137**, 1 (1952/53). — [18] Rüdorff, W., u. H. Zannier: diese Z. **140**, 1 (1953). — [19] Rüdorff, W., u. H. Zannier: diese Z. **140**, 241 (1953). — [20] Spier, H. W.: Biochem. Z. **322**, 467 (1952). — [21] Wittig, G., u. P. Raff: Liebigs Ann. Chem. **573**, 195 (1950). — [22] Woermann, D., K. F. Bonhoeffer u. F. Helfferich: Z. physik. Chem., Neue Folge **8**, 265 (1956).

Dr. Hans-Joachim Schmidt, Köln-Kalk, Gießener Str. 19

Die flammenphotometrische Bestimmung geringer Mengen von Calcium neben großen Mengen von Natrium

Von

W. Schuhknecht

(Eingegangen am 4. Juni 1957)

Der Analytiker steht oft vor der Aufgabe, den geringen Calciumgehalt von Natriumsalzen oder Natronlauge zu bestimmen. Die Durchführung dieser Untersuchung nach den bekannten klassischen Verfahren ist schwierig und zeitraubend, so daß die Anwendung der flammenphotometrischen Methodik außerordentliche Vorteile verspricht. Überraschenderweise findet man in der Literatur zwar Angaben über die flammenphotometrische Ermittlung des Calciumgehalts von Serum — also für ein Ca/Na-Verhältnis von 1 : 20 bis höchstens 1 : 60 — jedoch keinerlei Hinweis auf die Möglichkeit der Bestimmung von Calcium neben wesentlich größerem Natriumüberschuß*. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, daß die bei der Wellenlänge der Calciumlinie bzw. Bande gemessene Intensität nicht nur von der Calciumkonzentration der untersuchten Lösung abhängt, sondern von verschiedenen Faktoren erheblich beeinflußt werden kann. Es sind dies:

* P. Lundgren[1] verzichtet bereits bei der Serumanalyse auf die flammenphotometrische Bestimmung des Calciumgehalts.

1. die „*Querempfindlichkeit*", d. h. die Erhöhung des Meßwerts durch die von Natrium emittierte Strahlung, von welcher ein mehr oder minder geringer Anteil das Calciumfilter passiert*,

2. die „*Anregungsbeeinflussung*" des Calciums durch das in großem Überschuß anwesende Natrium, und

3. der *Einfluß der Anionen* auf die Zerstäubung der Probenlösung sowie auf die Verdampfung und die Anregung in der Flamme.

Nachstehend soll gezeigt werden, wie man bei Berücksichtigung dieser Störfaktoren selbst sehr geringe Mengen von Calcium neben einem großen Überschuß von Natrium flammenphotometrisch bestimmen kann.

I. Vorarbeiten für die Bestimmung von wenig Calcium neben viel Natrium

Zur Calciumbestimmung können sowohl die Calciumlinie λ 422.7 mμ als auch die Calciumhydroxydbanden bei 554 bzw. 622 mμ verwendet werden. Wie orientierende Versuche ergaben, war die 622 mμ-Bande unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen** weitaus am besten geeignet. Sie zeigte bei Anregung in der Acetylen-Luft-Flamme etwa die sechsfache Intensität der 554 mμ-Bande, die ihrerseits die Calciumlinie λ = 422,7 mμ an Intensität beträchtlich übertraf. Auch die *Querempfindlichkeit* für Natrium war bei 622 mμ wesentlich geringer als bei 554 mμ. Wir haben deshalb alle weiteren Versuche bei 622 mμ durchgeführt.

Zunächst wurde der Einfluß von etwa anwesendem Kalium, Lithium, Strontium, Barium, Magnesium, Eisen und Mangan für die Calciumkonzentrationen von 0—10 mg Ca 100 ml untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß diese Elemente die Calciumbestimmung nicht beeinträchtigen, wenn ihre Konzentration unter 10 mg 100 ml bleibt.

Aluminium und Phosphat erniedrigen die Calciumemission sehr stark; sie müssen deshalb durch Fällung mit Ammoniak-Ammonchloridlösung — bei Anwesenheit von viel Phosphat nach vorheriger Zugabe von Eisen(III)-chloridlösung — entfernt werden.

Selbstverständlich sind auch Natriumgehalt und Anion der Probenlösung infolge ihrer Einwirkung auf die Arbeitsbedingungen von Bedeutung. Diese in hoher Konzentration anwesenden Lösungskomponenten machen sich durch Querempfindlichkeit, Anregungsbeeinflussung

* Die bei Monochromatoren beobachtete „Querempfindlichkeit" wird einerseits von dem spaltbreitenabhängigen Durchlaßbereich und andererseits vom Streulicht im Gerät bestimmt. Bei extremen Konzentrationsverhältnissen besteht zwischen modernen Filtern und Monochromatoren meist kein entscheidender Unterschied.

** Zu den Messungen diente das Flammenphotometer nach Dr. Schuhknecht (Hersteller: Electronest, Saarbrücken), das mit serienmäßigen Spezialfiltern für die NaD-Linie und die Calciumbanden ausgerüstet war; zur Isolierung der Ca-Linie λ = 422,7 mμ diente ein Sonderfilter.

oder Veränderung der Zerstäubung der Probe sowie ihrer Verdampfung und Dissoziation beim Durchlaufen der Flamme bemerkbar. Die vom Natriumgehalt der Probenlösung bedingte Änderung des Meßwerts bei der flammenphotometrischen Calciumbestimmung kann — bei Anwendung leistungsfähiger Flammenphotometer — durch entsprechende Zusammensetzung der Eichlösung berücksichtigt werden. Eine Störung durch das Anion läßt sich dadurch vermeiden, daß man die zu untersuchende Natriumsalzprobe grundsätzlich ins Sulfat überführt und bei Ermittlung der Eichkurven Natriumsulfatlösungen mit verschiedenem Calciumgehalt verwendet. Hat man regelmäßig verschiedene Natriumverbindungen zu analysieren, so ist es wahrscheinlich zweckmäßiger, Eichkurven für alle in Betracht kommenden Anionen vorzubereiten. Aufschluß über das Ausmaß von Querempfindlichkeit, Anregungsbeeinflussung und die Auswirkung der Anionen gibt uns Tabelle 1, in welcher einige Versuchsreihen zusammengestellt sind.

Tabelle 1

Ca und Na vorliegend als	mg Na/100 ml	mg Ca/100 ml			
		10	6	2	0 (= Na-Querempfindlichkeit)
Chlorid	0	100,0*	59,5	19,5	0,0
Sulfat		97,0	58,5	19,5	0,0
Nitrat		96,0	57,5	18,5	0,0
Hydroxyd		94,0	56,0	18,0	0,0
Chlorid	50	100,0	61,0	22,5	2,0
Sulfat		98,5	60,5	22,5	2,0
Nitrat		93,5	59,0	21,5	1,5
Hydroxyd		95,5	58,0	20,0	1,0
Chlorid	200	100,0	62,5	24,5	6,0
Sulfat		98,0	62,0	25,5	6,0
Nitrat		92,5	59,0	23,0	5,5
Hydroxyd		95,0	58,5	22,5	5,0
Chlorid	1000	113,5	79,5	43,5	24,0
Sulfat		113,5	79,0	43,5	24,0
Nitrat		107,0	76,0	41,5	24,0
Hydroxyd		100,0	70,5	42,0	27,5

* Geräte-Empfindlichkeit mit dieser Lösung eingestellt.

II. Arbeitsvorschrift für die flammenphotometrische Bestimmung geringer Mengen von Calcium neben großen Mengen von Natrium

1. Lösungen und Reagentien. Für die flammenphotometrische Bestimmung des Calciumgehalts von Natriumverbindungen sind nachstehende Lösungen und Reagentien erforderlich:

a) Calciumstammlösung mit einem Gehalt von 100,0 mg Ca/100 ml. Zu ihrer Herstellung löst man 2,496 g getrocknetes Calciumcarbonat (zur Analyse)

in 50,0 ml n Säure (HCl, H_2SO_4 oder HNO_3), verkocht das Kohlendioxyd und füllt nach dem Erkalten auf 1000 ml auf.

b) Natriumstammlösung mit einem Gehalt von 20,00 g Na/Liter. Man löst 73,06 g calciumfreies, trockenes Natriumhydrogencarbonat in 870 ml n Säure (HCl, H_2SO_4 oder HNO_3), verkocht das Kohlendioxyd und füllt nach dem Erkalten auf 1000 ml auf*.

c) Calciumleitlösung mit 10 mg Ca + 1000 mg Na/100 ml. Diese Lösung wird aus den Lösungen a und b sowie dest. Wasser angesetzt**.

d) Natriumleitlösung mit 10 mg Na/100 ml. Diese Lösung wird durch Verdünnen von 10,00 ml der Natriumstammlösung b auf 2000 ml hergestellt.

Die Lösungen a—d sind in Polyäthylenflaschen aufzubewahren.

Für die Untersuchung von Natriumhydroxyd, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumcarbonat sind außerdem die Lösungen

e) 5 n Salzsäure, alkali- und calciumfrei, sowie

f) Methylorange (0,2%ige wäßrige Lösung) erforderlich.

Zur Beseitigung von etwa in der Probe vorhandenem Aluminium bzw. Phosphat benötigt man

g) Ammoniumchloridlösung mit 10 g NH_4Cl/100 ml,

h) Eisen(III)-chloridlösung mit etwa 1 g Fe/100 ml

i) 1 n Ammoniaklösung, CO_2-frei, und

k) Bromkresolgrünlösung. Diese wird gewonnen durch Auflösen von 0,2 g wasserunlöslichem Bromkresolgrün in der erforderlichen Menge von verdünntem Ammoniak und Auffüllen mit dest. Wasser auf 100 ml.

2. Ermittlung der Eichkurven. Zur Aufnahme der Eichkurven setzt man aus den Lösungen a und b folgende *Eichlösungen* an:

A) *Eichlösungen für Calcium Ca 1 bis Ca 6*: 10, 8, 6, 4, 2 und 0 mg Ca mit je 1000 mg Natrium auf 100 ml.

B) *Eichlösungen für Natrium Na 1 bis Na 6*: 10, 8, 6, 4, 2 und 0 mg Na auf 100 ml.

Falls die Proben von Aluminium und Phosphat befreit werden müssen, ist den unter A genannten Eichlösungen noch 1 g NH_4Cl (= 10 ml der Lösung g) auf 100 ml zuzusetzen.

Mit dem meßbereiten, auf mittlere Empfindlichkeit eingestellten Flammenphotometer wird bei eingeschaltetem Calciumfilter zunächst destilliertes Wasser zerstäubt; der geringe, vom Flammenuntergrund verursachte Ausschlag des Galvanometers wird mit Hilfe der Kompensationseinrichtung des Geräts kompensiert. Die Lichtmarke des Galvanometers steht nun wieder auf 0. Hierauf zerstäubt man die Eichlösung Ca 1 und regelt die Geräteempfindlichkeit so ein, daß der Galvanometerausschlag 100 Skalenteile beträgt. Ohne die Einstellung von Kompensation und Empfindlichkeit zu ändern, werden anschließend die Ausschläge für die Eichlösungen Ca 2 bis Ca 6 ermittelt. Durch Eintragen der Meßwerte in ein Koordinatensystem (Abszisse: mg Ca/100 ml; Ordinate: Galvanometerausschlag) und Verbinden der Meßpunkte erhält man die *Calciumeichkurve*, die fast geradlinig verläuft.

In gleicher Weise verfährt man nach Einschalten des Natriumfilters bei Aufnahme der *Natriumeichkurve*, die mit Hilfe der Natriumeichlösungen Na 1 bis Na 6 bestimmt wird. Die Geräteempfindlichkeit ist hierbei so zu wählen, daß Lösung Na 1 einen Ausschlag von 100 Skalenteilen ergibt.

* Das verwendete Natriumhydrogencarbonat ist — wenn möglich — durch spektrochem. Untersuchung auf einen etwaigen Calciumgehalt, durch Überführen ins Carbonat auf seine richtige stöchiometrische Zusammensetzung zu prüfen.

** Für die Untersuchung aluminium- und phosphathaltiger Proben muß die *Calciumleitlösung* zusätzlich 1,0 g NH_4Cl/100 ml enthalten.

3. Ausführung der Untersuchungen. Von festen Natriumverbindungen wägt man eine 1500—2000 mg Na entsprechende Menge genau ab und bringt sie in ein 100 ml fassendes Maßkölbchen. Liegt das Natrium als Chlorid, Sulfat oder Nitrat vor, so löst man in dest. Wasser und füllt nach Durchmischen zur Marke auf. Natriumhydroxyd, Natriumhydrogencarbonat sowie Natriumcarbonat werden unter Verwendung von Methylorange als Indicator mit 5 n Salzsäure ins Chlorid übergeführt. Man kocht in diesem Fall das Kohlendioxyd aus und füllt nach dem Erkalten auf 100 ml auf.

Handelt es sich bei den zu untersuchenden Proben bereits um Lösungen von Natriumverbindungen, so wird ihre Konzentration — durch Verdünnen oder Einengen — ebenfalls auf 1500—2000 mg Na/100 ml gebracht; Hydroxyd-, Hydrogencarbonat- und Carbonatlösungen werden zuvor — wie oben beschrieben — in Chloridlösungen verwandelt.

Der so hergestellten *Probenlösung*, deren Na-Gehalt 1500—2000 mg betragen soll, entnimmt man genau 10,0 ml und verdünnt sie — zweckmäßig in zwei Stufen — im Verhältnis 1 : 200. Der Natriumgehalt dieser *Natrium-Meßlösung* wird nach Einstellen der Geräteempfindlichkeit mit Hilfe von Natriumleitlösung d und unter Benutzung der *Natriumeichkurve* ermittelt; aus ihm errechnet man, in wieviel Millilitern Probenlösung 1000 mg Natrium enthalten sind.

Diese Menge Probenlösung wird mittels einer Bürette genau abgemessen und in ein 100 ml-Maßkölbchen gegeben. Falls Aluminium und Phosphat abwesend sind, füllt man mit destilliertem Wasser zur Marke auf; bei Anwesenheit von Al^{3+} und PO_4^{3-} setzt man zunächst 10 ml Ammoniumchloridlösung, bei viel Phosphat außerdem Eisen(III)-chloridlösung zu und fällt nach Zusatz von einigen Tropfen Bromkresolgrünlösung mit 1 n Ammoniaklösung. Hierauf wird unter Umschütteln ebenfalls mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt. Die aufgefüllte Lösung dient als *Calcium-Meßlösung*.

Nach Einschalten des Calciumfilters und Einregelung von Kompensation und Geräteempfindlichkeit mit Hilfe von dest. Wasser bzw. *Calciumleitlösung** wird die *Calcium-Meßlösung* zerstäubt, der erreichte Galvanometerausschlag abgelesen und die Ca-Konzentration — in mg Ca/100 ml — der Calciumeichkurve entnommen. Unter Berücksichtigung der in 100 ml Calcium-Meßlösung enthaltenen Probenmenge wird schließlich der Calciumgehalt der untersuchten Natriumverbindung bzw. -lösung errechnet**.

Zusammenfassung

Es wird durch Versuchsreihen nachgewiesen, daß man geringe Mengen Calcium auch neben großen Mengen Natrium mit Hilfe eines mit selektiven Filtern ausgerüsteten Flammenphotometers einwandfrei bestimmen kann.

Eine Arbeitsvorschrift zur flammenphotometrischen Ermittlung des Calciumgehalts von Natriumverbindungen wird mitgeteilt.

Bei ihrer Anwendung entfallen langwierige, mit Fehlern behaftete Trennvorgänge, so daß der Ca-Gehalt 15—25 min nach Einwaage der Probe vorliegen kann.

* Ca-Leitlösung und Ca-Meßlösung müssen — wie bereits dargelegt wurde — das gleiche Anion enthalten.

** Von der Herstellung einer Calcium-Meßlösung mit einem Na-Gehalt von genau 1000 mg Na/100 ml kann abgesehen werden, wenn man mit Calciumeichlösungen verschiedenen Natriumgehalts eine Schar von Calciumeichkurven aufgenommen hat. Vgl. hierzu: W. Schuhknecht und H. Schinkel[2].

0,1 mg Ca neben 1000 mg Na — entsprechend einem Calciumgehalt von 0,01% — lassen sich mit einem relativen Fehler von ± 30%, 1,0 mg Ca neben der gleichen Natriummenge mit einem solchen von ± 3% bestimmen.

Literatur

[1] Lundgren, P.: J. Pharmacy Pharmacol. 5, 511 (1953); vgl. diese Z. 146, 354 (1955). — [2] Schuhknecht, W., u. H. Schinkel: Brennstoffchemie (im Druck) (1957).

Dr. habil. W. Schuhknecht, St. Ingbert, Ensheimerstraße 35 (Saarland)

Aus dem chemischen Laboratorium der Versuchsanstalt der Metallwerke Plansee Ges.m.b.H., Reutte/Tirol

Einfache Methode zur Abtrennung von Titan, Niob und Tantal aus Hartmetallen

Von

E. Lassner und **H. Weisser**

(Eingegangen am 22. Mai 1957)

Die Abtrennung des Titans, Niobs und Tantals von den übrigen Begleitelementen, Wolfram, Eisen und Kobalt, wie sie in Hartmetallen* vorkommen, ist nach den üblichen Methoden umständlich und zeitraubend. Es wurde daher versucht, eine einfache Ammoniakfällung der drei erstgenannten Metalle in Gegenwart von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) durchzuführen.

Über Versuche in ähnlicher Richtung schrieben bereits C. F. Hiskey u. A. L. Batik[2] und M. S. Das u. Mitarb.[1]. Erstere verwendeten ÄDTA, Chel 153 und Chel 242 als Maskierungsmittel für Eisen und Mangan, bei der hydrolytischen Fällung von Niob und Tantal mit Guanidincarbonat. Letztere modifizierten die von W. R. Schoeller[4] eingeführte Tanninmethode dahingehend, daß sie in Gegenwart von ÄDTA arbeiteten. Allerdings wird von den Verff. darauf hingewiesen, daß ein Wolframgehalt von über 2% erhebliche Überwerte ergibt.

Einleitende Versuche mit der vereinfachten Methode (Ammoniakfällung in Gegenwart von ÄDTA) hatten folgende Ergebnisse: Eine Fällung der Elemente Titan, Niob und Tantal mit Ammoniak in Gegenwart einer zur Abbindung der störenden Elemente hinreichenden Menge ÄDTA enthält immer eine gewisse Menge Verunreinigungen in Form von Wolfram, Eisen und Kobalt. Die Größenordnung dieser Verunreinigungen beträgt etwa 3—4%. Die Niederschläge sind teilweise

* Sinterhartmetalle auf Basis WC—TiC—Co und WC—TiC—TaC(NbC)—Co enthalten etwa 4—20% Co, Ti 1—35%, Ta(+Nb) 0,5—15% und als Rest W und C neben Verunreinigungen.

kolloidaler Natur und besitzen daher sehr schlechte Filtriereigenschaften. Außerdem haften sie hartnäckig an der Wand des Becherglases und sind nur schwer quantitativ auf das Filter zu bringen.

Die auf diese Weise erhaltenen, verunreinigten Niederschläge verglühte man, schloß mit Kaliumpyrosulfat auf und unterwarf sie einer zweiten Fällung unter den obenerwähnten Bedingungen, wodurch man theoretische Resultate erzielte. Diese Methode zeigte jedoch auf Grund des Aufschlusses und der dadurch verursachten längeren Waschdauer keinen erheblichen Zeitgewinn.

Wir dachten dann daran, die frisch gefällten Erdsäuren in ammoniakalischem Medium mit Wasserstoffperoxyd zu lösen und durch Verkochen bzw. Zerstören des Wasserstoffperoxyds wieder abzuscheiden. Dieses Verfahren erwies sich aber als unbrauchbar, da ein erheblicher Teil des Titans in Form seines sehr stabilen Komplexes mit ÄDTA und Wasserstoffperoxyd[3] in Lösung bleibt.

Recht befriedigende Ergebnisse ergaben Fällungen mit Ammoniak in Gegenwart von Glycerin und ÄDTA. Diese Methode bietet erstens den Vorteil, daß sich der Niederschlag langsam beim Erwärmen bildet, wodurch die Gefahr des Einschließens von Verunreinigungen sehr gering ist und zweitens sind die Filtriereigenschaften wesentlich günstiger als oben. Auch wird das feste Haften des Niederschlages an den Gefäßwänden durch den Glycerinzusatz vermieden.

Ein wesentlicher Einfluß der ÄDTA-Konzentration konnte nicht festgestellt werden, sofern man für eine genügende Menge zur Abbindung der komplexbildenden Elemente sorgte. Ein zu großer Überschuß ist jedoch zu vermeiden, da sonst ein geringer Teil des Titans in Lösung gehalten wird, wie aus Ergebnissen hervorgeht, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Tabelle 1. *Fällungen von Titan mit Ammoniak und wechselnden Zusätzen von ÄDTA* (Theoretischer Wert = 41,2 mg TiO_2)

molares Verhältnis Ti : ÄDTA	mg TiO_2 gef.	mg Diff.
1 : 1	41,3	+ 0,1
1 : 2	40,9	— 0,3
1 : 5	40,7	— 0,5
1 : 10	40,0	— 1,2
1 : 20	39,0	— 2,2

Großes Augenmerk ist auf die Glycerinkonzentration zu richten. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, ergeben sich bei steigenden Zusätzen von Glycerin erhebliche Minderbefunde. Ein 50facher molarer Überschuß zeigt jedoch noch keine Störungen.

In Tab. 3 ist ein Auszug einer Reihe von Versuchsergebnissen aus Modellmischungen und Sinterhartmetallproben wiedergegeben.

Tabelle 2. *Fällungen von Titan, Niob und Tantal in Gegenwart von ÄDTA mit steigender Konzentration an Glycerin*
(Theoretischer Wert der Oxydsumme = 114,8 mg)

ml Glycerin/300 ml Lösung	mg Oxydsumme gef.	mg Diff.
10	115,1	+ 0,3
25	108,0	— 6,8
50	106,0	— 8,8

Tabelle 3. *Fällungen von Titan, Niob und Tantal in Gegenwart von ÄDTA und 10 ml Glycerin/300 ml Lösung, aus Modell-Hartmetall-Mischungen und Hartmetallproben*

Art der Probe	mg Oxydsumme geg.	mg Oxydsumme gef.	mg Diff.
Modellmischung	114,8	115,1	+ 0,3
	114,8	115,3	+ 0,5
Hartmetall	114,8	113,8	— 1,0
	115,2	115,0	— 0,2
	115,2	114,6	— 0,6

Arbeitsmethode

Man löst 0,5 g Probe in einer Platinschale mit einem Gemisch von Fluß- und Salpetersäure, verdünnt mit etwas Wasser und versetzt in der Kälte mit 10 ml Glycerin. Diese Lösung wird in ein Gemisch von 150 ml Ammoniak, 150 ml Wasser und 1 g ÄDTA eingegossen und zum Sieden erhitzt, wobei die Oxydhydrate langsam ausfallen. Man kocht etwa 5 min und filtriert anschließend heiß durch ein Schwarzbandfilter. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit heißem, ammoniakhaltigem Wasser verascht man das Filter und verglüht den Niederschlag bei 800 bis 1000° C zu den Oxyden.

Lösungen und Reagentien. ÄDTA, fest. Ein p.a.-Präparat ist nicht erforderlich. Es wurde ein technisches Produkt (Trilon B) der Fa. BASF verwendet.

Flußsäure p.a. Fa. Merck. Salpetersäure: D = 1,74. Ammoniak: 25%ig.

Lösungen von Niob, Tantal, Titan bzw. Modell-Mischungen wurden aus den reinsten Metallen hergestellt.

Zusammenfassung

Es wird eine einfache Vorschrift zur Abtrennung von Titan, Niob und Tantal aus Hartmetall durch Ammoniakfällung gegeben. Eine Mitfällung geringer Mengen Wolfram, Eisen und Kobalt wird durch Zusatz von ÄDTA und Glycerin verhindert. Auf Grund des geringen Zeitbedarfes für die Ausführung ist dieses Verfahren besonders als Betriebsmethode geeignet. Der relative Fehler beträgt maximal ± 1%.

Literatur

[1] Das, M. S., Ch. Venkateswarlu and V. T. Athavale: Analyst **81**, 239 (1956); vgl. diese Z. **155**, 54 (1957). — [2] Hiskey, C. F., u. A. L. Batik: Analyt. Chemistry **25** 823 (1953); vgl. diese Z. **144**, 374 (1955). — [3] Sajó, I.: Magyar Kemiai Folyóirat **62**, 56 (1956); vgl. diese Z. **155**, 202 (1957). — [4] Schoeller, W. R., u. C. Jahn: Analyst **59**, 465 (1934).

Dipl.-Ing. Dr. techn. Erik Lassner, Metallwerk Plansee Ges. m. b. H., Reutte/Tirol, Österreich

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin

Über die analytische Trennung der Salicylsäure von der Sulfosalicylsäure

Von

MARIA VIETTI-MICHELINA

(Eingegangen am 23. Mai 1957)

Im Laufe analytischer Untersuchungen von Mischungen, die Salicylsäure und Sulfosalicylsäure enthalten, habe ich versucht, die beiden Komponenten mittels Papierchromatographie und Papierelektrophorese voneinander zu trennen. In dieser Mitteilung berichte ich nun über die vortrefflichen Ergebnisse der qualitativen Analysen.

Scharfe Trennungen werden sowohl mit der aufsteigenden, als auch mit der absteigenden Papierchromatographie erzielt, wenn man als Eluierungsmittel eine Mischung, bestehend aus Butylalkohol, Essigsäure und Wasser, oder auch eine Mischung von Butylalkohol und Ammoniumhydroxyd benutzt. Bei Verwendung der sauren Mischung zeigen Sulfosalicylsäure und Salicylsäure bei absteigender Chromatographie R_f-Werte von etwa 0,05 bzw. 0,75, während bei aufsteigender Chromatographie der R_f-Wert der Sulfosalicylsäure 0,4 und der Salicylsäure etwa 1 beträgt. Mit dem ammoniakalischen Laufmittel zeigt die Sulfosalicylsäure sowohl bei absteigender als auch bei aufsteigender Chromatographie den R_f-Wert 0, während der R_f-Wert der Salicylsäure bei absteigendem 0,41 und bei aufsteigendem Verfahren 0,44 beträgt.

Vorzügliche Resultate erhält man auch mittels Papierelektrophorese unter Verwendung der Vorrichtung der Evans Electroselenium Ltd., Harlow. Die Trennung kann in ganz kurzer Zeit ausgeführt werden. Wenn man als Verbindungsflüssigkeit zwischen den Elektroden eine 5%ige wäßrige Lösung von Ammoniumhydroxyd den im folgenden angegebenen Modalitäten gemäß verwendet, durchläuft die Salicylsäure innerhalb 2 Std etwa 7 cm, die Sulfosalicylsäure dagegen etwa 10 cm. Mit einer 10%igen wäßrigen Essigsäurelösung durchläuft die Salicylsäure in 2 Std ebenfalls etwa 5 cm, die Sulfosalicylsäure dagegen etwa 16 cm. Die Trennung ist also in einem sauren Medium schärfer als in einem basischen. Dadurch ist es möglich, in saurem Medium die Durchlaufzeit des Stromes zu verkürzen. In der Tat betragen die vom Startpunkt aus zurückgelegten Wegstrecken in 1 Std für die Salicylsäure 2,5 cm, für die Sulfosalicylsäure aber 6,2 cm, in einer halben Stunde für die Salicylsäure 1 cm und die Sulfosalicylsäure 3,8 cm. Diese Geschwindigkeit der Ausführung und die Empfindlichkeit der Probe, die es ermöglicht,

die Trennung von nur 5 μg jeder der beiden Komponenten durchzuführen, gestalten die vorgeschlagene Analysenmethode besonders nutzbringend. Mit der Papierchromatographie erreicht man die gleiche Empfindlichkeit, wenn auch unter Beanspruchung längerer Zeiten.

Arbeitsvorschrift

Zur absteigenden Chromatographie benutzt man Streifen aus Whatman-Papier Nr. 1 von 50 cm Länge und 10 cm Breite, auf die etwa 10 cm vom Ende entfernt die Probelösung aufgetragen wird, die wenigstens 5 μg jeder der beiden Säuren enthalten soll. Man taucht das dem Fleck der Analysenlösung benachbarte Ende des Papierstreifens in etwa 50 ml der Mischung von Butylalkohol/Ammoniumhydroxyd (D 0,88), (80 : 20) oder von Butylalkohol/Eisessig/Wasser (50 : 40 : 10). Nach etwa 5 Std befindet sich die Flüssigkeitsfront etwa 7 cm von der Stelle entfernt, wo der Fleck aufgebracht worden ist. Die Trennung ist äußerst scharf. Die Untersuchung des Streifens im UV-Licht nach dem Trocknen gestattet die Unterscheidung der beiden Flecke.

Bei Anwendung der aufsteigenden Chromatographie bedient man sich eines Streifens Whatman-Papier Nr. 1, auf dem sich etwa 3 cm vom unteren Rande entfernt der Fleck der Analysenlösung (mit mindestens 5 μg von jeder Komponente) bildet, und taucht diesen Streifen dann in etwa 50 ml eines der angegebenen Eluierungsmittel. Nach ungefähr 2 Std hat sich die Flüssigkeitsfront um etwa 10 cm von der Ausgangsstelle des Fleckes entfernt. Der getrocknete Streifen wird dann im UV-Licht untersucht.

Sowohl bei aufsteigender, als auch bei absteigender Chromatographie und Verwendung der beiden angegebenen Eluierungsmittel zeigt die Salicylsäure größere Beweglichkeit, und der entsprechende Fleck erscheint der Flüssigkeitsfront mehr angenähert als der durch die Sulfosalicylsäure entstandene Fleck, der dort, wo er anfangs aufgetragen worden ist oder in der Nähe des Startpunktes verbleibt.

Zur Elektrophorese benutzt man Streifen von Whatman-Papier Nr. 1 von 34 cm Länge und 5 cm Breite, die zuerst in die als Verbindungsflüssigkeit dienende wäßrige Eisessiglösung von 10% vol. getaucht werden. Dann trocknet man die Streifen zwischen zwei Blatt Filterpapier. Ungefähr 13 cm von einem der beiden Enden entfernt bringt man eine kleine Menge der Analysenlösung auf und leitet während einer halben Stunde einen Strom von etwa 0,2 mA je cm Breite des Streifens hindurch. Nach dem Trocknen und bei Besichtigung im UV-Licht erscheinen zwei verschiedene Flecke, von denen der dem Startpunkt am nächsten befindliche durch Salicylsäure und der entferntere durch Sulfosalicylsäure hervorgerufen worden ist.

Dr. M. Vietti-Michelina, Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien)

Katalyse und Induktion

X. Neue Theorie der Elektrolyse und der Redoxydationen*

Von
Alwin Schleicher

(Eingegangen am 31. Mai 1957)

Vorwort. Die derzeitige Theorie der Elektrolyse vermag die Erscheinungen der inneren Elektrolyse nicht zu erklären. Man hat zwar ihren Vorgang als einen exergonischen bezeichnet, aber damit wohl ein beschreibendes Wort, nicht aber eine Erklärung gegeben. Die innere Elektrolyse erfordert keinen von außen angelegten Strom, ist vielmehr mit einem stromerzeugenden aber in sich kurz geschlossenen galvanischen Element zu vergleichen. Setzt man die Erscheinungen einer solchen mit denjenigen einer äußeren Elektrolyse in Parallele, so kommt man zu einer beide umfassenden neuen Theorie der Elektrolyse, wie auch der ihr ähnlichen der Redoxydationen.

Die Induktion bei der Elektrolyse

Den Schlüssel zu dieser neuen Theorie liefert die Erscheinung der Induktion elektrischer Ströme, weil sowohl bei der Elektrolyse als auch bei den Redoxydationen Elektronen bewegt werden.

Unter einer Induktion versteht man in erster Linie diejenigen Erscheinungen, welche beim Einwirken eines Elektronenstromes auf einen metallischen Leiter eintreten und welche hier sinngemäß auf einen nicht metallischen Leiter, einen Elektrolyt, zu übertragen sind. Während beim ersten unter diesen Umständen die vorhandenen Elektronen zusammengedrängt werden und somit eine übergelagerte, sog. induzierte Spannung erzeugt wird, können die zugeführten Elektronen im letzten nur auf dessen Anionen als leicht bewegliche Ladungsträger einwirken. Sie erzeugen dabei eine Bewegung derselben und zwar in Richtung auf den zur Stromzuführung notwendigen Gegenpol, die Anode. Legt man also an eine in einem Elektrolyt befindliche Metallelektrode einen Elektronenstrom an, so bewegen sich die Anionen in Richtung auf den Gegenpol. Gleichzeitig aber werden die vorhandenen Kationen in entgegengesetzter Richtung, also auf die Metallelektrode hin in Bewegung gesetzt, sie wandern also auf die Kathode zu.

Bei Erreichen der jeweiligen Gegenelektrode vollzieht sich an ihr eine Entladung, d. h. eine Spannungsänderung, die oben genannte induzierte Spannung. Es fließt also mit den bewegten Ionen ein Strom von Ladungs-

* IX. Mitteilung diese Z. **153**, 423 (1956).

trägern, der Induktionsstrom. Er ist zugleich der Elektrolysenstrom und besteht aus einem anodischen und einem kathodischen Induktionsstrom. Die Spannungsgröße an den Elektroden kann als Größe eines Potentials, die Stärke der Ionenbewegung als Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen gemessen werden.

Je nachdem, ob die Ionenwanderung in einem gemeinsamen Elektrolyt, wie bei der äußeren Elektrolyse, oder in getrennten Elektrolyten wie bei der inneren, erfolgt, kann man zwei verschiedene Arten von Induktionen unterscheiden. Sind beide Elektrolyte voneinander getrennt, so handelt es sich um eine einseitige oder *Selbstinduktion*, sind aber beide in *einem* Raum vereinigt, so liegt eine *gegenseitige Induktion* im Sinne der Physik elektrischer Ströme vor. Die beiden Ströme fließen in entgegengesetzten Richtungen, es findet eine gegenseitige Durchdringung der wandernden Ionenfelder statt. Daraus folgt, daß die innere Elektrolyse auf Selbstinduktion, die äußere aber auf gegenseitiger Induktion beruht.

Dieser grundsätzliche Unterschied zwischen den beiden Elektrolysenarten macht sich auch in ihrem Ablauf bemerkbar. Indem sich nämlich bei der äußeren Elektrolyse infolge der Verarmung an Ionen in der Umgebung der Elektroden die Stromstärke dauernd verringert und die Spannung, das Elektrodenpotential, steigt, läuft man in bestimmten Fällen, so bei der quantitativen Elektroanalyse, Gefahr, daß das Abscheidungspotential eines anderen und zwar nicht erwünschten Metalles erreicht wird und damit dessen Abscheidung in verstärktem Maße einsetzt. Dies kann man nach dem Verfahren von H. J. S. Sand und A. Fischer[1] durch ein dauerndes Beobachten und Begrenzen des Potentials, also durch eine ständige Verringerung der Stromstärke umgehen. Hat diese dabei einen Wert von wenigen Zehntel Ampere erreicht, so ist die Elektrolyse praktisch beendet. Diese Verringerung der Stromstärke findet nun bei der inneren Elektrolyse ganz von selbst statt. Hat sie ebenfalls einen Kleinstwert erreicht, so ist auch bei ihr der elektrolytische Vorgang praktisch abgelaufen.

Zur Erklärung dieser Erscheinung kann man die entstehenden Magnetfelder heranziehen.

Die Magnetfelder bei der Elektrolyse

Nach dem Grundgesetz der Elektrodynamik von Oerstedt (1820) erzeugt jeder elektrische Strom in seiner Umgebung ein Magnetfeld, denn eine Magnetnadel stellt sich senkrecht zur Stromrichtung ein. Dies trifft nicht nur für metallische Leiter, sondern auch für Elektrolyte und Gase zu. Bei ihnen allen kann eine Induktion eintreten, wenn der Leiter senkrecht zum Magnetfeld bewegt wird. In einem metallischen Leiter, etwa einem Stück Draht, das in der eigenen Richtung bewegt wird, erfahren seine leicht beweglichen Elektronen eine Verschiebung in der Richtung

des Stromes, während seine schwerer beweglichen Atomrümpfe dieser Verschiebung nicht unterliegen. Es entsteht durch die Anhäufung von Elektronen in dem einen Ende des Drahtes die oben bereits erwähnte induzierte Spannung. Ist der Leiter zu einem Kreis geschlossen, so fließt in ihm ein Strom, der sog. Induktionsstrom.

Überträgt man diese Anschauung auf einen elektrolytischen Leiter, so steht man vor den Erscheinungen der Elektrolyse. Bei ihr wird ein Elektronenstrom an zwei Elektroden, d. h. innerhalb eines Elektrolyten, angelegt, und es übernimmt der Zwischenraum die Rolle des Leiters. Er besteht jedoch nicht aus Elektronen und Atomrümpfen, sondern aus relativ leicht beweglichen Ionen in einem schwerer beweglichen Medium. Es entsteht die bereits oben geschilderte Bewegung und gegebenenfalls auch die Entladung.

Inwieweit bei den beiden Arten von Elektrolysen Magnetfelder entstehen, ist noch wenig studiert worden; aus den Beobachtungen an elektrischen Strömen in Metallteilen und -drähten ist aber bekannt, daß beim Einschalten bzw. Kurzschließen eines Stromes Energie für das entstehende Magnetfeld verbraucht wird, der Strom fließt nicht sofort in voller Stärke. Die in dem entstehenden Magnetfeld aufgespeicherte Energie steht zu seinem Abbau aber wieder zur Verfügung. Man spricht von einer Trägheit des Feldes, wie man auch von der Trägheit der Masse spricht. Schaltet man aber Teile eines Gerätes der inneren Elektrolyse zum Kurzschluß zusammen, so kann man beobachten, daß die Stromstärke nur langsam ihren Höchstwert erreicht, um dann wieder bis nahe zum Nullwert abzusinken[2]. Somit besteht die innere Elektrolyse in dem *Aufbau und Abbau eines Magnetfeldes*. Ob damit den analytischen Belangen genügt wird, ist natürlich noch eine zweite Frage.

Induktion und Magnetfeld bei Redoxydationen

Bei allen elektrolytischen Vorgängen vollziehen sich Reduktionen und Oxydationen, gleichgültig, ob es sich um äußere oder innere Elektrolysen handelt. Es ist also zu vermuten, daß sich Induktionen beider Art auch bei diesen feststellen lassen. Es wandern Elektronen vom Reduktans zum Oxydans, während sich die gleiche Zahl positiver Ladungseinheiten in umgekehrter Richtung verlagert. Ferner entstehen neue induzierte Spannungen, die sich an unangreifbaren Elektroden als Redoxpotentiale messen lassen. Es finden also *gegenseitige Induktionen* statt.

Man kann aber auch *Selbstinduktionen* beobachten, wie dies aus dem bekannten Vorgang der Eisenoxydation durch Permanganat in salzsaurer Lösung als Beispiel gezeigt werden soll. Sie vollzieht sich bekanntlich nur bei Gegenwart eines beträchtlichen Zusatzes von Mangan(II)-Ionen reibungslos. Im anderen Falle entsteht nach der üblichen Dar-

stellung „durch Induktion" eine Chlorgas-Entwicklung. Dabei soll, wie man annimmt, ein durch Übersteigerung der Wertigkeit des Eisenions gebildetes Ferrylion schließlich die Eisenoxydation herbeiführen.

Es soll ferner sein Oxydationspotential durch Zusatz von Mn(II)-Ionen soweit vermindert werden, daß die Chlorgas-Entwicklung unterbleibt. Nun entspricht aber jede einseitige Wertigkeitssteigerung bereits einer Selbstinduktion, und aus der Tatsache, daß es ein Mangel an Manganionen ist, welcher den glatten Verlauf verhindert, folgt, daß dieses Ion ein wesentlicher Bestandteil der chemischen Umsetzung ist. Es sollte somit auch in ihre stöchiometrische Gleichung mit einbezogen werden. Man kann dann diese wie folgt formulieren:

$$Mn^{7+} + 5\,Mn^{2+} + 5\,Fe^{2+} = 6\,Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+}.$$

Hier werden je 1 Mn^{7+} von den Eisen- und den Mangan-Ionen je 5 Elektronen ausgesandt; sie hinterlassen Fe^{3+}- und Mn^{3+}-Ionen. Von ihnen sind die ersten in der salzsauren Lösung beständig, die letzten aber nicht. Sie nehmen leicht wieder Elektronen auf und bilden Mn^{2+}-Ionen zurück. Dies ist das typische Verhalten eines Katalysators. Die vom Eisen freigegebenen 5 Elektronen laden das Mn^{7+} zu Mn^{2+} auf; es wird also neues Mn^{2+} gebildet.

Die Selbstinduktion des Mn^{II}-Ions ist offenbar eine Folge des hohen Oxydationspotentials des Permanganat-Ions, sie wird aber durch den katalytischen Vorgang in eine gegenseitige übergeführt. So handelt es sich bei dem ungehemmten Vorgang um eine Folge von Induktionen, d. h. um einen ununterbrochenen Strom von 5 Elektronen. Elektrodynamisch gesehen erscheint der katalytische Vorgang als eine Stromschleife, die wie ein Solenoid ein Magnetfeld bildet.

Die Grundursache der Hemmung des ganzen Vorganges liegt nach allgemeiner Auffassung beim Permanganatkomplex, in welchem das siebenwertige Mangan-Ion durch Sauerstoff-Ionen blockiert ist. Zu seiner Freisetzung kommen nur elektrische oder magnetische Kräfte in Betracht, und diese sind hier gegeben, denn mit dem Auftreten des Magnetfeldes ist dem elektrodynamischen Grundgesetz Genüge geleistet; es fließt nun ein schneller Strom von Elektronen durch alle Glieder der Gleichung.

Am Ende des Vorgangs ist eine vollständige Entspannung eingetreten, es hat eine *gegenseitige und gleichzeitige Aufwertung der niederen* und *eine Abwertung der höchsten Ladungsträger stattgefunden*.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß man zu einer neuen Theorie der Elektrolyse und der Redoxydationen kommt, wenn man beide auf den Begriff der Induktion zurückführt und als Merkmale dieser die Bildung sog. induzierter Spannungen und die Auslösung einer Bewegung versteht.

Dann erscheint die äußere Elektrolyse als eine sog. gegenseitige Induktion, indem zwei Induktionsströme, ein kathodischer und ein anodischer, sich gegenseitig durchdringen, es bilden sich die induktiven Spannungen der Elektrodenpotentiale, und es wandern Kationen und Anionen von den Elektroden aus aufeinander zu. Die innere Elektrolyse ist dagegen eine einseitige oder Selbstinduktion durch die Rückwirkung eines gebildeten Magnetfeldes auf den eigenen Leiter, den eigenen Vorgang. Der kathodische und der anodische Induktionsstrom beeinflussen hier einander nicht. Auch bei ihm bilden sich Potentiale als induzierte Spannungen und findet eine Ionenwanderung statt.

In beiden Fällen bilden sich nach dem elektrodynamischen Grundgesetz Magnetfelder, deren Auf- und Abbau sich bei der äußeren Elektroanalyse so lange beobachten läßt, als man den Elektronenfluß aufrecht erhält. Bei der inneren Elektrolyse aber verschwinden sie mit diesem. Die innere Elektrolyse beruht somit auf dem Auf- und Abbau eines Magnetfeldes.

Bei den Redoxydationen treten ebenfalls gegenseitige und Selbstinduktionen unter Potentialbildung auf, während sich Bewegungen der Ladungsträger nicht beobachten lassen. Die Selbstinduktionen treten vor allen Dingen auf, wenn der schnelle Ablauf gehindert ist. Beschleunigt man ihn aber katalytisch, so wird die Selbstinduktion in eine gegenseitige verwandelt. Dies wird am Beispiel der Eisenoxydation durch Permanganat in salzsaurer Lösung gezeigt.

Literatur

[1] Schleicher, A.: „Elektroanalytische Schnellmethoden". Stuttgart: F. Enke 1947. — [2] Schleicher, A.: diese Z. **131**, 325 (1950).

Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen, Frankenbergerstr. 20

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Die Störung der Wasserstoffperoxydbestimmung mit Permanganat durch Rhodanid läßt sich nach den Angaben von B. R. Sant[1] beseitigen, wenn man das Rhodanid als Silberrhodanid fällt. Die Erkennung des Endpunktes der mangenometrischen Titration wird durch die Anwesenheit des weißen Niederschlages erleichtert. K. Brodersen

Einen Beitrag zur Analyse von Peroxyverbindungen haben L. J. Csányi und F. Solymosi[2] geliefert. Es werden einige einfache Reaktionen beschrieben, die eine Unterscheidung der verschiedenen Peroxyverbindungen ermöglichen. So lassen sich Hydroperoxyde daran erkennen, daß sie in schwach saurer Lösung sowohl Bromid- als auch Arsenitionen sofort oxydieren, während Peroxyde mit den genannten Ionen nur langsam reagieren. Peroxyverbindungen, die sehr langsam hydrolysieren (z. B. Alkyl- oder Arylperoxyde und Peroxydisäuren) sind in wäßriger Lösung auch bei Gegenwart eines Katalysators nicht in der Lage, Bromid- oder Arsenitionen zu oxydieren. — Die Analysemöglichkeiten in dem System H_2O_2-H_2SO_4 werden eingehend untersucht und dabei die wichtigsten Charakteristika der in dem System induzierten Reaktionen aufgeklärt. Danach ist eine *gleichzeitige Bestimmung von Wasserstoffperoxyd, Peroxyschwefelsäure und Peroxydischwefelsäure* ohne Schwierigkeiten möglich. Als Maßlösung wird arsenige Säure verwendet. Man gibt zu der Probelösung Kaliumbromid und titriert zunächst die Peroxyschwefelsäure. Anschließend wird Osmiumsäure als Katalysator hinzugefügt und der Gehalt an Wasserstoffperoxyd bei Anwesenheit von Osmiumsäure als Katalysator bestimmt. In der gleichen Probe titriert man dann in der Hitze die Peroxydischwefelsäure. Der Titrationsendpunkt wird entweder nach dem Dead-stop-Verfahren oder mit bimetallischen Elektroden angezeigt. Bei den Dead-stop-Titrationen kann das Bromid-Brom-Redoxsystem als Depolarisator angewandt werden. Nach diesem Verfahren lassen sich auch *Wasserstoffperoxyd und Peroxyessigsäure* bzw. *Wasserstoffperoxyd und Peroxyphosphorsäuren* nebeneinander bestimmen. K. Machner

Kalium. *1—20 mg Kalium* können nach A. F. Findeis und T. de Vries[3] *als Kaliumtetraphenyloborat in wäßrigem Acetonitril* sehr präzise bestimmt werden, wenn mit Silbernitratlösung an der Quecksilbertropfelektrode bei —0,1 V gegen die Quecksilberbodenanode amperometriert wird. Man löst das Tetraphenyloborat in 15 ml Acetonitril, fügt so viel Wasser zu, daß die Lösung im Äquivalenzpunkt etwa 50—60% Wasser enthält, setzt etwa 6 ml Quecksilber als Anode zu und amperometriert. Zweckmäßig wird am offenen Stromkreis titriert und der Diffusionsstrom erst jeweils 15—30 sec nach der Silbernitratzugabe (0,03 bis 0,1 n) abgelesen. Der Äquivalenzpunkt wird graphisch interpoliert. Der Niederschlag ist nicht lichtempfindlich. Im Mittel sind die Ergebnisse auf 0,6% genau, als größte Abweichung wurde 1,3% ermittelt. Analoge Versuche mit Dimethylformamid (bei —0,2 V) oder Methylcarbitol (bei —0,1 V) an Stelle von Acetonitril führten zu weniger genauen Ergebnissen. K. Cruse

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 413—414 (1956). Banaras Hindu Univ.
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 501—505 (1956). Univ. Szeged (Ungarn).
[3] Analyt. Chemistry **28**, 1899—1901 (1956). Purdue Univ., West Lafayette, Ind.

Die Bestimmung von Kalium als Metaperjodat, die bereits von H. H. Willard und A. J. Boyle[1] vorgeschlagen worden ist, verbessern R. E. Jentoft und R. J. Robinson[2] in einigen Punkten. Sie verringern die Menge an Wasser, fällen in 33%iger alkoholischer Lösung bei 0° C und p_H 3,5, setzen das Kaliumperjodat mit KJ um und titrieren das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. — *Ausführung.* Zu 2 ml der Lösung, die nicht mehr als 75 mg Kalium enthalten soll, läßt man langsam 1 ml einer Lösung von 0,5 g H_5JO_6 unter kräftigem Rühren zutropfen. Nach 10 min gibt man 0,4 ml 2,5 n Lithiumacetatlösung und nach weiteren 10 min 1 Tr. 0,1%iger 2,6-Dinitrophenollösung als Indicator hinzu und versetzt weiter mit Lithiumacetatlösung bis die Lösung dunkelgelb ist. Dann fügt man 2 ml Äthanol hinzu und kühlt 30—40 min auf 0° C ab. Den Niederschlag filtriert man durch einen auf 0° C gekühlten Goochtiegel mit Asbesteinlage und wäscht 10—12mal mit wenig Äthanol-Isopropanolmischung (2 : 1) von 0° C. Den Rückstand löst man in 10 ml 4 n Schwefelsäure und 25 ml Wasser, setzt 1—5 g Kaliumjodid hinzu und titriert mit Thiosulfatlösung. — Enthält die Analysensubstanz größere Mengen Lithium-, Natrium- oder Erdalkalisalze (außer Ba), so wird das Kalium zunächst als Natrium-Kaliumhexanitrokobaltat(III) abgeschieden. Dazu löst man die Probe in 25 ml Wasser, versetzt mit 0,2 ml einer 0,1%igen Gelatinelösung, gibt 1 g Natriumkobalt(III)-nitrit und 25 ml Äthanol hinzu und läßt 8 Std bei 0° C stehen. Dann filtriert man, wäscht mit eiskaltem Äthanol, dampft den Alkohol ab, löst den Niederschlag in 10ml heißer 5 n Salpetersäure und fällt das Natrium mit Oxalsäure (10 mg $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$/1 mg K). Das Filtrat dampft man zur Trockne ein, nimmt mit 2 ml Wasser auf und kann dann Kalium mit Überjodsäure fällen. G. Denk

Eine spektralphotometrische Methode der Berylliumbestimmung mit Eriochromcyanin R beschreibt S. Umemoto[3]. Man verwendet eine 0,5%ige Lösung des Dinatriumsalzes der Sulfohydroxydimethylfuchsondicarbonsäure als Reagens. Die Färbung hängt von der Temperatur, der Zeit, der Konzentration der Reagenslösung, der Tartratkonzentration der Lösung und der Anwesenheit anderer Ionen ab. Es stören: Fe^{3+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Th^{4+}, ZrO^{2+}, SiO_3^{2-}, F^- und PO_4^{3-}. Die Methode eignet sich zur Bestimmung von 0,05 bis 0,5 mg Be/Liter oder bei Variation der Bedingungen für die Bestimmung von 1 bis 10 mg Be/Liter. — *Ausführung.* (1 bis 10 μg Be/ml.) Man vermischt 1 ml der Probelösung mit 10 ml 5%iger Kaliumnatriumtartratlösung und 10 ml 0,05 m Boraxlösung, läßt 1 Std bei 15° C stehen, fügt 1 ml Reagenslösung (s. oben) zu und photometriert nach 3 Std bei 527 mμ. — (0,05 bis 0,5 μg Be/ml.) 20 ml der Probelösung werden in einem 25 ml-Meßkolben mit 0,5 g Kaliumnatriumtartrat versetzt. Nach der Auflösung fügt man 0,191 g Borax zu und füllt zur Marke auf. Man läßt 1 Std bei 15° C stehen, fügt 1 ml Reagenslösung zu und photometriert nach 4 Std bei 527 mμ. Beide Methoden verlangen ihre eigenen Eichkurven. K. Brodersen

Erdalkalimetalle. *Eine Apparatur für die Bestimmung von Milligrammengen Erdalkalimetallen neben ihren Salzen* konstruierten P. S. Rogers, D. J. M. Bevan und J. W. Tomlinson[4]. Der mit Wasser im Vakuum von 10^{-3} mm Hg unter magnetischem Rühren entwickelte Wasserstoff wird in einer 2 ml- Gasbürette aufgefangen. Für größere Mengen ist noch zusätzlich eine 10 ml-Bürette vorgesehen. Wesentlich ist, daß das zum Lösen der Substanz und Füllen der Bürette verwendete Wasser zwei gleichgroßen Glasballons entnommen wird, wobei das im einen befindliche

[1] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **13**, 137 (1941).
[2] Analyt. Chemistry **28**, 2011—2015 (1956). Univ. Seattle 5, Wash. (USA).
[3] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 845—852 (1956). Univ. Okayama, (Japan).
[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1839—1841. Imperial College, London.

Wasser mit H_2 gesättigt ist, das andere dagegen nicht. Dadurch werden die Fehler, die durch Lösen oder Abgabe von Wasserstoff bedingt sind, eliminiert. Die Fehler sind $< 1\%$. (Zeichnung im Original.) G. Denk

Trennung des Bariums-140 von Lanthan-140. R. W. Perkins[1] verbessert die *Trennungsmethode* nach G. K. Schweitzer, W. M. Jackson[2], welche darauf beruht, daß das La in eine kolloidale Form übergeführt wird und so abfiltriert werden kann. Perkins zeigt, daß diese Trennung auch in einem Schritt durchgeführt werden kann, indem man die Lösung mit Ba-140 und La-140, welche maximal 0,01 n an HCl sein darf, direkt über einen Anionenaustauscher in OH-Form laufen läßt. Er benutzt dazu eine Säule (4×200 mm) mit Dowex 1. In den ersten 12 ml des ablaufenden Eluats sind unter den gegebenen Bedingungen bereits 98% des vorhandenen Ba-140 enthalten. Das La kann mit 6 n Salpetersäure aus der Säule ausgewaschen werden. Wäscht man vor dem Eluieren mit Salpetersäure mit 100 ml Wasser, so ist auch das so isolierte La-140 radiochemisch rein. H. Münzel

Die Mitfällung von Radium an Bariumsulfat bei Fällung aus homogener Lösung (Hydrolyse von Amidosulfonsäure) haben L. Gordon und K. Rowley[3] untersucht. Die Verff. bestätigen die Ergebnisse von B. E. Marques[4], der eine Verteilung des Radiums nach der Gleichung von H. A. Doerner und W. M. Hoskins[5] gefunden hatte, und zweifeln die Arbeiten von H. Jucker und W. D. Treadwell[6] über das gleiche Thema an. K. Brodersen

Zur Mikrobestimmung von Cadmium und Zink empfehlen I. I. M. Elbeih und A. M. Amin[7] das bereits früher von I. I. M. Elbeih[8] zur Bestimmung von Nickel und Kupfer angegebene Verfahren. Die genannten Elemente werden papierchromatographisch getrennt, mit Ammoniak-Ammoniumchlorid-Pufferlösung vom Papier gelöst und im Eluat komplexometrisch bestimmt. — *Ausführung.* Die Filterpapierstreifen werden in der früher beschriebenen Weise[8] vorbereitet. Man trägt 4 Tropfen (jeweils 0,01 ml mit etwa 25 μg Zink und Cadmium) der salpetersauren Probelösung nebeneinander auf die Startlinie des Chromatogramms auf und läßt die Tropfen eintrocknen. Als Lösungsmittelsystem wird ein Gemisch aus 1 g Antipyrin, 100 ml gereinigtem Dioxan, 1 ml konz. Salpetersäure und 2,5 ml Wasser verwendet. Man entwickelt absteigend etwa 16–17 Std (in dieser Zeit wandern die Zinkflecke etwa 3,5 cm, die Cadmiumflecke etwa 9,0 cm). Die entwickelten Chromatogramme werden im Warmluftstrom getrocknet. Mit Hilfe eines Kontrollchromatogramms wird die Lage der Zink- und Cadmiumflecke im Hauptchromatogramm eindeutig festgelegt. Dazu besprüht man die Kontrollstreifen mit Oxinlösung (0,8 g 8-Oxychinolin werden in 60 ml Äthanol gelöst, die Lösung mit 40 ml Wasser verdünnt), läßt eintrocknen und beobachtet die Streifen bei Gegenwart von Ammoniakdämpfen im UV-Licht (die Cd- und Zn-Flecke zeigen starke Fluorescenz). Anschließend werden die entsprechenden Flecke aus dem Hauptchromatogramm ausgeschnitten und getrennt weiterbehandelt. Man gibt zu jedem der Flecke 15 ml Wasser und 1 ml Pufferlösung (13,5 g NH_4Cl werden in Wasser

[1] Analyt. Chemistry **29**, 152–153 (1957). General Electric Co., Richland, Wash.
[2] J. Amer. chem. Soc. **74**, 4178 (1952).
[3] Analyt. Chemistry **29**, 34–37 (1957). Univ. Syracuse, N. Y. und Brookh. Nat. Lab., Upton, L. I., N. Y. (USA).
[4] C. R. Acad. Sci. **198**, 1765 (1934).
[5] J. Amer. chem. Soc. **47**, 662 (1925); vgl. diese Z. **98**, 206 (1934).
[6] Helv. chim. Acta **37**, 113 (1954).
[7] Chemist-Analyst **45**, 94–95 (1956). Univ. Cairo, Giza (Ägypten).
[8] Chemist-Analyst, **45**, 75 (1956) vgl. diese Z. **156**, 434 (1957).

gelöst, mit 88 ml konz. Ammoniak versetzt und auf 250 ml verdünnt), kocht 2 min, läßt auf etwa 30°C abkühlen, fügt noch 1 ml Pufferlösung, 5 g Ascorbinsäure, 3 Tropfen 5%ige KCN-Lösung und etwa 2 mg Eriochromschwarz T (1 g Farbstoff + 400 g NaCl) hinzu, läßt 3%ige Formaldehydlösung zutropfen (dadurch werden die komplexen Cyanide von Cadmium und Zink demaskiert), bis die Lösung violett ist und titriert anschließend sehr langsam mit 0,001 m Äthylendiamintetraacetatlösung (Mikrobürette) bis zum Farbumschlag des Indicators nach blau. Zur Kontrolle gibt man noch 1 Tropfen der Formaldehydlösung zu. Wird die Lösung wieder violett, setzt man die Titration fort, bis der Indicator auf Zugabe von Formaldehyd nicht mehr seine Farbe verändert. Unter Berücksichtigung gleichzeitig durchgeführter Blindproben wird ausgewertet. Es wird jeweils der Mittelwert von 4 Titrationsergebnissen zur Berechnung herangezogen. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt der Fehler der Methode 1,1 μg für Cadmium und 1,3 μg für Zink.

K. Machner

Quecksilber. *Zur gravimetrischen Bestimmung* neben Ammonium-, Alkali-, Erdalkali-, Seltenen Erdensalzen, Mg^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Th^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, UO_2^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, SO_4^{2-}, NO_3^-, MoO_4^{2-}, VO_3^-, WO_4^{2-}, AsO_4^{3-} und PO_4^{3-} verwenden A. K. Majumdar und S. Banerjee[1] die *5,6-Benzochinaldinsäure*[2]. Das Quecksilber wird quantitativ gefällt im p_H-Bereich von 1,9 bis 6,0; die ausgefällte Komplexverbindung liegt bei 100°C wasserfrei vor und ist bis 150°C stabil, sie ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — *Ausführung.* Man versetzt die Probelösung mit 2,5 g Weinsäure und 2 g Ammoniumnitrat und verdünnt auf 300 ml. Die auftretende Fällung löst man in verdünnter Salpetersäure und neutralisiert mit verdünntem Ammoniak auf Methylrot-Gelbfärbung. Man säuert wieder etwas an, erhitzt zum Sieden und gibt eine 1%ige wäßrige Lösung des Fällungsreagenses tropfenweise bis zur quantitativen Ausfällung zu. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser und trocknet bei 110°C. Die Zusammensetzung des Komplexes wird zu $Hg(C_{14}H_8O_2N)_2$ bestimmt.

K. Brodersen

J. J. Lingane und R. S. Kline[3] beschreiben ein Bestimmungsverfahren für Quecksilber *durch Reduktion zum Metall mit Hydrazin* in ammoniakalischer Lösung. Das abgeschiedene Quecksilber wird in Salpetersäure gelöst und mit Rhodanid titriert. Bei Gegenwart von Tartrat stören Cu, Bi, Pb, Cd, As, Sb und Sn nicht. — *Ausführung.* 0,5—1 g der Probe löst man in 8 ml Salzsäure (1 : 1), gegebenenfalls unter Zusatz von 0,5 ml Salpetersäure und versetzt mit einer Lösung von 2 g Natriumtartrat in 20 ml Ammoniak (1 : 1). Nach dem Abkühlen auf 35°C gibt man 5 ml einer 0,2 m Lösung von Hydrazinsulfat hinzu, zentrifugiert nach vollendeter Reduktion (etwa 30 min), saugt die Flüssigkeit mit einem Filterstäbchen ab und wäscht mit Wasser chloridfrei. Dann löst man den Rückstand in 1—2 ml konz. Salpetersäure, verdünnt auf 10 ml, verkocht die Stickoxyde, verdünnt weiter auf 100 ml und titriert anschließend mit 0,05 m KSCN-Lösung gegen Eisenammoniumalaun als Indicator.

Y. Tanaka und S. Yamamoto[4] titrieren kleine Mengen Quecksilber mit einer 0,00015 m Lösung von *Kupferdiäthyldithiocarbaminat* in CCl_4. Solange Quecksilber

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 511—513 (1956). Jadavpur Univ., Calcutta 32 (Indien).

[2] Majumdar, A. K., u. Mitarb.: vgl. diese Z. **153**, 206 (1956); **155**, 365 (1957); wo auch frühere Literatur angegeben ist.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 410—413 (1956). Harvard Univ., Cambridge Mass. (USA).

[4] Jap. Analyst **5**, 440—442 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Kumamoto (Japan).

in der Lösung vorhanden ist, wird die Cu-Lösung entfärbt. Die Reaktion wird in einem Scheidetrichter ausgeführt, so daß die farblose Schicht von Tetrachlorkohlenstoff wiederholt entfernt werden kann. Die Titration ist beendet, wenn die Farbe der Kupferverbindung bestehen bleibt. Bei 100—500 μg Hg^{2+} betragen die Fehler etwa 0,7 μg. Geringe Mengen von Cl^--Ionen stören nicht, wohl aber stören Br^-, J^-, SCN^-- und CN^--Ionen. G. Denk

Zur acidimetrischen Bestimmung von Borsäure, die sich bekanntlich in Gegenwart mehrwertiger Alkohole infolge Bildung komplexer einbasischer Säuren gut titrieren läßt, empfiehlt W. Horsch[1] die Verwendung von Sorbit. Zur Titration von 20 ml 1%iger Borsäurelösung genügen 3 ml handelsüblicher Sorbitlösung[2]. Der Farbumschlag des Indicators (Phenolphthalein) ist schärfer als mit Glycerin. — *Arbeitsweise.* Etwa 0,2 g der Probe werden in 20 ml kohlensäurefreiem Wasser gelöst. Nach Zusatz von 3 ml gegen Phenolphthalein neutralisierter Sorbitlösung und 6 Tropfen Phenolphthaleinlösung wird mit 0,1 n carbonatfreier Natronlauge bis zur Rosafärbung titriert (1 ml 0,1 n Natronlauge ≙ 6,184 mg Borsäure). — Bei der *Analyse von Borwasser* werden 30 ml der Probe mit 10 ml Sorbitlösung und 6 Tropfen Indicatorlösung versetzt und mit 1 n Natronlauge wie beschrieben titriert. Nach Zugabe weiterer 2 ml Sorbitlösung wird erneut bis zum Farbumschlag des Indicators titriert. Das wird so oft wiederholt, bis kein Laugeverbrauch mehr festzustellen ist (für 30 ml 3%iges Borwasser sind 10 ml Sorbitlösung stets ausreichend). — Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Genauigkeit der Methode einige Zehntel Prozente. K. Machner

Über ein Verfahren zur Trennung von Indium und Gallium durch Extraktion der Jodide mit Cyclohexanon berichten H. Hartkamp und H. Specker[3]. Die Vorteile dieser neuen Methode bestehen darin, daß einmal nur geringe Halogenidkonzentrationen benötigt werden und ferner in neutraler oder nur schwach saurer Ausgangslösung die Trennung durchgeführt wird. Dadurch werden weitere Operationen für eine Spurenanreicherung nicht erschwert. Der Trennfaktor beträgt etwa 10^5. Ähnliche Trennungen erreicht man mit Bromiden; doch sind hier die Ausgangsbedingungen und Verteilungskoeffizienten erheblich ungünstiger.
H. Specker

Thallium. N. T. Voskresenskaja[4] beschreibt ein empfindliches *colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Thalliummengen,* das auf den Reaktionen des Anions $TlBr_4^-$ (und $TlCl_4^-$) mit den Kationen basischer organischer Farbstoffe, wie *Methylviolett* (MV) oder *Brillantgrün* (BrGr) beruht. Die zu prüfende Lösung wird mit 1 n HBr-Lösung und 2 ml gesätt. Bromwasser versetzt. Der Bromüberschuß wird fortgekocht, die Lösung auf 20—25 ml aufgefüllt. Dann setzt man entweder 2 Tropfen einer 0,01%igen MV-Lösung oder 1 ml einer 0,01%igen Brillantgrünlösung, sodann 5 ml Amylacetat hinzu und photocolorimetriert die abgelassene organische Schicht nach 15—20 min unter Verwendung eines Grünfilters bei MV oder eines Rotfilters bei BrGr. Das Säureoptimum liegt für MV bei 0,04—0,16 n (HBr) und für BrGr bei 0,08—0,16 n. Die Empfindlichkeit beträgt bei MV 0,05 μg/ml Tl, bei BrGr 0,03 μg/ml Tl. Der mol. Extinktionskoeffizient ist

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **96**, 14—15 (1957). Univ. Leipzig.

[2] Die Fa. Merck bietet ein für den vorliegenden Zweck besonders geeignetes Präparat „Sorbit zur Borsäurebestimmung" an.

[3] Angew. Chem. **68**, 678 (1956). Inst. für Spektrochem. und angew. Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck und Univ. Münster.

[4] Ž. anal. Chim. **11**, 585—589 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zusammenfassung.) Lomonosov-Univ., Moskau.

53000 für MV, 70000 für BrGr; das Beersche Gesetz wird mindestens im Bereich 0,05 bis 5 μg Tl befolgt. Der Komplex mit BrGr ist etwas stabiler als der MV-Komplex. BrGr gibt außer mit $TlBr_4^-$ mit 12 weiteren Anionen farbige Salze. Von den störenden Anionen kann man Chromat und Dichromat durch Zusatz von Chromotropsäure unschädlich machen; SCN^- wird beim Kochen mit Br und Eindampfen zur Trockne zerstört; Sb und Sn werden durch mehrfaches Trockendampfen mit HBr entfernt; Cd und Hg können *vor* der Oxydation des Thalliums (mit Br) durch Extraktion ihrer Komplexe (mit BrGr) mit Amylacetat ausgeschieden werden. Man kann schließlich Thallium von allen Elementen (ausgenommen Au) durch Extraktion des Tl-Bromids mit Äther aus 1 n HBr-Lösung trennen. Man dampft den Äther aus dem Extrakt ab und zerstört die organischen Stoffe durch Erhitzen und darauffolgendes Abrauchen mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd. Zum Rückstand setzt man dann 3 ml 1 n HBr-Lösung und 2 ml Bromwasser hinzu, dampft den Bromüberschuß ab und photometriert wie oben nach Zusatz von BrGr und Amylacetat. Die organischen Tl-Komplexe können auch mit Benzol extrahiert werden. A. v. Wilpert

Zur elektrochromatographischen Trennung von Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+} und Nd^{3+} werden von M. Maki[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2] folgende Ergebnisse angegeben: Als Elektrolytlösung eignet sich vor allem ein Gemisch von Citronensäure und Natriumchlorid, beide in der Konzentration 0,05 m. Wird der p_H-Wert der Lösung durch Ammoniak oder Salzsäure verändert, so wird bei erniedrigtem p_H eine Wanderung der Seltenen Erden zur Kathode, bei vergrößertem p_H eine Verlangsamung der Wanderung und bei p_H 2,8 bis p_H 3,0 eine Umkehr der Wanderrichtung beobachtet. Bei weiter erhöhtem p_H-Wert steigt die Geschwindigkeit der Bewegung zur Anode auf einen Grenzwert an. Bei p_H 2,6 (bzw. 3,05) werden folgende Beweglichkeiten angegeben: Y —0,27 (+0,41), La —0,53 (+0,19), Ce —0,43 (+0,30) und Pr -0,33 (+0,35); für p_H 3,05 außerdem: Nd +0,37 (anodisch). K. Cruse

Seltene Erden. *Die Mitfällung von Seltenen Erden und ähnlichen Elementen mit Thoriumjodat aus homogener Lösung* untersucht K. J. Shaver[3] mit Hilfe von radioaktiven Tracers dieser Elemente. Bei der Fällung des Thoriums nach C. R. Stine und L. Gordon[4] folgt die Mitfällung von *Lanthan, Praseodym, Promethium und Europium* sowie der verwandten Elemente *Yttrium und Scandium* dem logarithmischen Verteilungsgesetz nach H. A. Doerner und W. M. Hoskins[5]. Daraus wird geschlossen, daß die genannten Elemente durch eine Art von isomorphem Austausch in das Thoriumjodatgerüst eingebaut werden. Man findet auch eine Abhängigkeit der Mitfällung von den Ionenradien. K. Machner

Ch. V. Banks und D. W. Klingman[6] bestimmen die *Absorptionsspektren der Seltenen Erden und des Yttriums* von 200—1000 mμ in 1 m Perchlorsäure und

---

[1] Jap. Analyst **5**, 571—573 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Japan Womens University.

[2] Maki, M.: Jap. Analyst **4**, 21, 74, 156, 302, 377, 413, 512 (1955); vgl. diese Z. **149**, 127, 128 (1956); **150**, 207, 208 (1956); **151**, 364 (1956); **152**, 368 (1956).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 2015—2019 (1956). Monsanto Chem. Co., Miamisburg, Ohio (USA).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 1519 (1953); vgl. diese Z. **143**, 303 (1954).

[5] J. Amer. chem. Soc. **47**, 662 (1925); vgl. diese Z. **98**, 206 (1934).

[6] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 356—363 (1956). State College, Ames, Iowa.

werten die Ergebnisse für eine Analysenmethode von Gemischen dieser Elemente aus[1]. Yttrium, Lanthan und Lutetium absorbieren in diesem Wellenlängenbereich nicht; die Absorption des Cers ist stark abhängig von der Temperatur und der Ionenstärke. Dadurch ergeben sich erhebliche Streuungen. Die Bestimmung von Gadolinium in Gegenwart von Cer ist nur durch eine Untergrundkorrektur möglich, während das Samarium nach Reduktion des Cer(IV) bestimmt werden kann. Für Terbium reicht die sehr kleine molare Extinktion für eine Bestimmung in Gegenwart anderer Seltener Erden nicht aus. Für den quantitativen Nachweis der anderen Seltenen Erden geben die Verff. folgende Wellenlängen und molaren Extinktionen an: Neodym: 354,0 mμ, $\varepsilon = 5{,}2$; 521,6 mμ, $\varepsilon = 4{,}41$; 575,5 mμ, $\varepsilon = 6{,}93$; 739,5 mμ, $\varepsilon = 7{,}2$; 794,0 mμ, $\varepsilon = 11{,}78$. Praseodym: 444,2 mμ, $\varepsilon = 10{,}45$. Samarium: 401,5 mμ, $\varepsilon = 3{,}31$. Europium: 394,2 mμ, $\varepsilon = 3{,}06$. Gadolinium: 272,8 mμ, $\varepsilon = 4{,}20$. Dysprosium: 350,4 mμ, $\varepsilon = 2{,}54$; 365,0 mμ, $\varepsilon = 2{,}10$; 908,0 mμ, $\varepsilon = 2{,}46$. Holmium: 287,0 mμ, $\varepsilon = 3{,}59$; 361,1 mμ, $\varepsilon = 2{,}34$; 537,0 mμ, $\varepsilon = 5{,}16$; 640 mμ, $\varepsilon = 3{,}53$. Erbium: 379,6 mμ, $\varepsilon = 7{,}18$; 523,5 mμ, $\varepsilon = 3{,}20$. Thulium: 683,0 mμ, $\varepsilon = 2{,}56$. Ytterbium: 974,0 mμ, $\varepsilon = 2{,}12$. — Die Messungen wurden mit einem Cary-Registrierspektralphotometer Modell 14 und dem Beckman-Spektralphotometer Modell DU mit Sekundärelektronenvervielfacher-Zusatzgerät ausgeführt. Entscheidend für die Durchführung der Analyse bei Gemischen der Seltenen Erden sind die genaue Einstellung der Wellenlänge, sehr enger Spalt (0,02 mm) und die exakte Justierung der Meßzellen. Bei diesen Vorsichtsmaßnahmen wird ein absoluter Fehler von 0,2–1% bei Routineanalysen festgestellt. Die Arbeit enthält die Absorptionsspektren der Seltenen Erden von 200–1000 mμ. H. Specker

Für die *direkte photometrische Titration von 3-wertigem Cer* haben T. L. Marple, E. P. Przybylowicz und D. N. Hume[2] das von G. Goffart[3] angegebene potentiometrische Verfahren umgearbeitet. Das 3-wertige Cer wird in neutraler, pyrophosphathaltiger Lösung (zwischen p_H 5,5 und 7,0) mit Hilfe von Permanganat in die vierwertige Stufe übergeführt, der Titrationsendpunkt durch Extinktionsmessung bei 525 mμ ermittelt, wodurch der erste Permanganatüberschuß angezeigt wird. Stark reduzierende Agentien wie Quecksilber(I), Vanadium(IV), Arsen(III), Antimon(III), Thallium(I) und Jodid, sowie Chrom(III) und Fluorid (infolge Niederschlagsbildung) stören die Bestimmung. Die Titration kann jedoch ohne weiteres bei Gegenwart von Zinn(II) und größeren Mengen Cer(IV) [Cer(III) : Cer(IV) $\sim$ 1 : 100] durchgeführt werden. Eisen(II) muß vorher zu Eisen(III) oxydiert werden (man leitet etwa 5—15 min einen Luftstrom durch die Lösung). — *Arbeitsweise.* Die Ausführung der Titration erfolgt mit Hilfe der von T. L. Marple und D. N. Hume[4] angegebenen Apparatur. Das Titrationsgefäß (150 ml-Becher) wird mit 75 ml einer täglich frisch bereiteten Kaliumpyrophosphatlösung beschickt (86 g $K_4P_2O_7$ werden in 750 ml Wasser gelöst, die Lösung wird vor Gebrauch filtriert). Ein aliquoter Teil der Probelösung (1—10 ml) mit einem Cergehalt von etwa 10 mg wird hinzugefügt (es lassen sich jedoch auch weit größere und geringere Cermengen nach dem beschriebenen Verfahren bestimmen). Man stellt durch Zugabe von Schwefelsäure oder Kalilauge auf p_H 5,5—7,0 ein und titriert die erhaltene Lösung photometrisch mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung bei 525 mμ. Die Maßlösung wird in üblicher Weise gegen Natriumoxalat eingestellt [sie ist in

[1] Siehe auch Holleck, L., u. L. Hartinger: Angew. Chemie **67**, 648 (1955); vgl. diese Z. **151**, 380 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1892–1894 (1956). Inst. Technol. Cambridge, Mass. (USA).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 140 (1948); vgl. diese Z. **131**, 50 (1950).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1116 (1956); vgl. diese Z. **156**, 122 (1957).

neutraler, pyrophosphathaltiger Lösung gegenüber Cer 0,08 n (Reduktion $Mn^{VII} \rightarrow Mn^{III}$)]. Die Genauigkeit der Methode beträgt nach den mitgeteilten Analysenzahlen einige Zehntel Prozente.

Zur potentiometrischen Titration von Cer(IV)-salzen, Eisen(III)-cyanid und Bromat empfehlen A. R. Tourky, I. M. Issa und A. M. Daess[1] die Verwendung von *5-wertigem Wolfram als reduzierendem Agens*. Die Titrationen werden nach der bereits früher beschriebenen Methode[2] in einer CO_2-Atmosphäre durchgeführt. Bei der Bestimmung von *Cer(IV)-salzen* werden quantitative Ergebnisse erhalten, wenn die Wolfram(V)-maßlösung bei Gegenwart von 7 n Salzsäure und 0,5 n Phosphorsäure oder von 8 n Phosphorsäure mit der Cer(IV)-salzlösung titriert wird. — Die Titration von *Bromatlösungen* muß bei niedriger Säurekonzentration in Gegenwart von 2—2,5 n Phosphorsäure bei Raumtemperatur ausgeführt werden. Man titriert auch hier die Wolframlösung mit Bromat. — Zur Bestimmung von *Cyanoferrat(III)* wird die Probelösung bei Gegenwart von 8n—9 n Salzsäure mit der Wolfram(V)-maßlösung titriert. In jedem Falle muß die Zugabe der Maßlösung kurz vor Erreichen des Titrationsendpunktes langsam erfolgen. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen ist der Fehler bei den genannten Titrationsbedingungen nahezu gleich null. — Die Titration einer *Mischung von Chromat und Cyanoferrat(III)* gelingt in einem Medium von 2 n Salzsäure + 2 n Phosphorsäure, wobei die Reduktion in einer gemeinsamen Stufe erfolgt. — Ebenso geht die Titration einer Mischung von *Dichromat und Vanadat* vor sich. — Ein Gemisch von *Vanadat oder Dichromat* und *Eisen(III)* ist in 2 trennbaren Stufen titrierbar, deren erste dem Vanadat bzw. Dichromat entspricht, die zweite zeigt die Reduktion von Eisen(III) an. — Die verwendeten Konzentrationen der Lösungen liegen bei 0,01 n. K. Machner

Ein differential-spektralphotometrisches Bestimmungsverfahren von Makromengen Neodym in Neodym-Yttrium-Gemischen beschreiben Ch. V. Banks, J. L. Spooner und J. W. O'Laughlin[3]. Neodym weist im sichtbaren Bereich des Spektrums eine Anzahl sehr schmaler Banden auf. Da Yttrium in diesem Bereich keine Banden besitzt, wird die Neodymbestimmung dadurch nicht gestört. Die Messung erfolgt in perchlorsaurer Lösung bei 575 mμ. Der relative Fehler beträgt nur 0,2—0,3%. — *Arbeitsvorschrift.* Aus Neodymoxyd werden zwei Standardlösungen der Konzentration C_1 und C_2 bereitet, indem das Oyxd in 100 ml-Kolben in $\sim$ 90 ml 10%iger Perchlorsäure gelöst wird. Nach erfolgter Lösung wird mit Perchlorsäure zur Marke aufgefüllt. Die Substanzmenge der in gleicher Weise vorzubereitenden Probe muß so gewählt werden, daß ihre Konzentration C_x zwischen C_1 und C_2 liegt. Je geringer die Konzentrationsdifferenz zwischen C_1 und C_2, um so genauer ist die Bestimmung von C_x. Wegen der sehr schmalen Bande bei 575 mμ wird die Spaltbreite des Spektralphotometers (Beckman DU mit Multiplierzusatz, Wolframlampe, Lampengehäuse gekühlt, Küvetteneinrichtung mittels Thermostat auf 25° C temperiert) sehr eng gewählt (0,025 mm). Das Gerät wird gegen reines Lösungsmittel und der Dunkelstrom in üblicher Weise eingestellt und darauf die Wellenlänge (575 mμ) mit einer Standardlösung auf maximale Absorption justiert. Diese Wellenlängeneinstellung ist für alle Messungen beizubehalten. Zur Bestimmung werden 3 1 cm-Küvetten benötigt. Das Gerät wird mit den Standardlösungen C_1 in Küvette 1 und C_2 in Küvette 2 auf 100 bzw 0 eingestellt. Dies geschieht durch entsprechende Justierung des Dunkelstroms, der Empfindlichkeitskontrolle und der

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 81–86 (1957). Cairo Univ., Giza (Ägypten).

[2] Tourky, A. R., I. M. Issa und A. M. Amin: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 168 (1954); vgl. diese Z. **147**, 53 (1955).

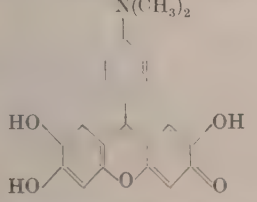
[3] Analyt. Chemistry **28**, 1894—1897 (1956). State College; Ames, Iowa (USA).

Multipliereinrichtung. Danach werden die Lösungen C_1, C_2 und C_x in Küvette 3 gemessen. Wegen kleiner Differenzen der Weglänge und Absorption der drei Küvetten werden die Ablesungen D_1 und D_2 für die Standardlösungen C_1 und C_2 in Küvette 3 von 100 bzw. 0 abweichen. Die Verf. wenden darum eine Küvettenkorrektionsmethode nach REILLEY und CRAWFORD[1] an. Die Ablesung D_x der Probe C_x wird nach $D = 100(D_x - D_1)/(D_1 - D_2)$ korrigiert. D_1 und D_2 ändern sich mit der Zeit. Da alle Küvettenkorrektionen auf diesen beiden Messungen basieren, müssen sie bei Bestimmung mehrerer Proben ständig mitgemessen werden. Auch die Einstellung 100 bzw. 0 mit C_1 in Küvette 1 bzw. C_2 in Küvette 2 ist zu kontrollieren. Der korrigierte Wert D gestattet, die Konzentration der Probe aus der Eichkurve (D als Funktion von $10^{-\varepsilon bc}$) abzulesen. Diese ist eine Gerade mit den Fixpunkten $D = 100$ für $10^{-\varepsilon bC_1}$ und $D = 0$ für $10^{-\varepsilon bC_2}$. Die Molarextinktion ε wurde zu $6{,}95 \pm 0{,}03$ bestimmt, bist die Schichtdicke der Küvette in Zentimetern. H. SPECKER

Zur Abtrennung von Makromengen Aktinium von Eisen, Aluminium und anderen Metallen, fällen M. L. SALUTSKY und H. W. KIRBY[2] *aus homogener Lösung als Aktiniumoxalat*. Als Reagens verwenden die Autoren Dimethyloxalat, das in salpetersaurer Lösung nur langsam hydrolysiert. Die Löslichkeit des Aktiniumoxalates in 0,1 n Salpetersäure — 0,5 n Oxalsäure-Mischung beträgt 0,024 mg/ml. 97% oder mehr Eisen gehen bei einmaliger Oxalatfällung des Aktiniums in das Filtrat über. Da Aktinium hoch radioaktiv und biologisch gefährlich ist, müssen alle Operationen mit ausreichendem Strahlenschutz und anderen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt werden. K. BRODERSEN

Germanium. K. KIMURA, K. SAITO und M. ASADA[3] haben eine Anzahl organischer Reagentien auf ihre Brauchbarkeit für die *colorimetrische Bestimmung* des Germaniums untersucht, und zwar Derivate von Fluoron, Naphthochinon und Cumarin. Eine Reaktion mit Germanium unter Bildung von gefärbten Verbindungen tritt nur ein, wenn 2 Hydroxylgruppen in o-Stellung vorhanden sind, wie bereits A. TCHAKIRIAN und P. BÉVILLARD[4] festgestellt haben. Ferner ist ein hohes Molekulargewicht günstig; es tritt dann auch schon bei niedrigen p_H-Werten Umsetzung ein. Heterocyclische Verbindungen sind geeigneter als isocyclische.

In einer zweiten Mitteilung schlagen K. KIMURA, H. SANO und M. ASADA[5] *2,6,7-Trioxy-9-(4'-dimethylaminophenyl)-fluoron* (kurz als *Dimethylaminophenylfluoron* bezeichnet) mit der Formel:



[1] REILLEY, C. N., und C. M. CRAWFORD, Analyt. Chemistry **27**, 716 (1955); vgl. diese Z. **149**, 129 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1780—1782 (1956). Mound Lab., Miamisburg, Ohio.

[3] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 635—640 (1956). Univ. Tokio (Japan).

[4] C. R. Acad. Sci. (Paris) **233**, 256, 1003, 1112 (1951); **234**, 216 (1952); **235**, 880 (1952); Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 209 (1952); Bull. Soc. chim. France **1954**, 307; vgl. diese Z. **137**, 227 (1952/53); **139**, 217 (1953); **140**, 379 (1953); **144**, 361 (1955).

[5] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 640—643 (1956).

für die colorimetrische Bestimmung des Germaniums vor. Das Metall wird zunächst als $GeCl_4$ aus salzsaurer Lösung abdestilliert und dadurch von störenden Elementen getrennt. — *Darstellung des Reagenses.* Eine Mischung aus 160 ml Äthanol (95%ig), 160 ml Wasser, 16 ml konz. Schwefelsäure, 37 g Hydroxyhydrochinontriacetat und 11 g Dimethylaminobenzaldehyd erhitzt man 20 Std auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Beim Abkühlen scheiden sich orange gefärbte Kristalle aus. Man filtriert, wäscht mit Wasser, hydrolysiert den Rückstand in der Wärme mit Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuumexsiccator. 1—2 g davon löst man unter Erwärmen in 50 ml Äthanol + 50 ml Wasser + 5 ml konz. Schwefelsäure, gibt Aktivkohle hinzu und filtriert durch einen geheizten Trichter. Die aus dem Filtrat ausfallenden orangegelben Kristalle filtriert man, wäscht gründlich mit Wasser, hydrolysiert wieder mit Wasser unter Erwärmen und wiederholt das ganze Verfahren einige Male. Das Endprodukt ist rot mit grüner Fluorescenz, löslich in Äthanol mit orange Farbe; Schmelzpunkt $> 250°$ C. — Die Reaktion mit Ge führt man am besten in 0,5 n salzsaurer Lösung aus mit einer 0,5%igen Lösung des Reagenses, welche man erhält durch Auflösen von 0,05 g Dimethylaminophenylfluoron in 80 ml Äthanol und 5 ml 6 n Salzsäure und Verdünnen mit Äthanol auf 100 ml.

K. Kimura und M. Asada[1] beschreiben im Anschluß an die vorstehende Mitteilung die *Einzelheiten der colorimetrischen Ge-Bestimmung mit Dimethylaminophenylfluoron.* Die Farbe der in alkoholischer, salzsaurer Lösung entstehenden löslichen Komplexverbindung ist nach weniger als 15 min entwickelt und viele Stunden beständig. Sn^{4+}, Sb^{3+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Fe^{3+} und MnO_4^--Ionen und ebenso Oxydationsmittel stören. Zahlreiche andere Metalle und Anionen beeinflussen die Bestimmung nicht. — *Ausführung.* Man verdünnt die Probelösung, in der oxydierende Substanzen mit Eisen(II)-sulfat reduziert worden sind, auf 70 ml, fügt 70 ml konz. Salzsäure hinzu und destilliert 50 ml ab. Das Kondensat fängt man in 20 ml Wasser auf, verdünnt im Meßkolben auf 100 ml und titriert die Säurekonzentration mit 3 n Natronlauge. In einem aliquoten Teil der Lösung mit 3—60 μg Ge bringt man die H^+-Ionenkonzentration mit Salzsäure oder Natronlauge auf 0,5 n, verdünnt auf etwa 30 ml, gibt 10 ml einer 0,05%igen Lösung von Dimethylaminophenylfluoron in Äthanol hinzu und verdünnt im Meßkolben mit Wasser auf 50 ml. Die Extinktion wird bei 510 und 520 mμ gemessen. Mit den Reagentien stellt man eine Vergleichslösung her. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. G. Denk

Zum Nachweis von Zinn(II) versetzt J. Waldmann[2] 5—6 ml der schwach salzsauren Probelösung mit soviel Diphenylcarbazonlösung (1 g in 100 ml Äthanol), daß die Rotfärbung eben bestehen bleibt, fügt dann einige Tr. 2 n $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung hinzu und schüttelt. Bei Anwesenheit von Sn bildet sich ein mit Äther extrahierbarer, violetter Niederschlag, mit dem noch 1 mg Sn/ml nachgewiesen werden kann. Andere Schwermetalle geben ebenfalls Niederschläge, die aber anders gefärbt sind (gelb, braun usw.). G. Denk

Der Zinnachweis mit der Leuchtprobe[3] (Mischen der Probe mit Zink und Salzsäure, Eintauchen eines mit kaltem Wasser gefüllten Regensglases in diese Lösung und Auftreten der blauen Flammenfärbung am kalten Reagensglas beim In-die-Flamme-halten) kann nach Untersuchungen von Z. Tamura und K. Kawahara[4]

[1] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 812—815 (1956).

[2] Chimia (Zürich) **10**, 237 (1956). Cellulosefabrik Attisholz AG. (Schweiz).

[3] Meissner, H.: diese Z. **80**, 247 (1930).

[4] Jap. Analyst **5**, 559—561 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Tokyo (Japan).

auch *ohne Zusatz von Zink* vorgenommen werden. Die blaue Flammenfärbung beruht nach diesen Untersuchungen bei Anwesenheit von Salzsäure auf der Flüchtigkeit des Zinn(IV)-chlorids bereits bei 150°C (Kp $SnCl_4$ = 114°C). Das Zinn(II) wird in der Bunsenflamme oxydiert, so daß der Zinnnachweis auch mit Zinn(II) durchgeführt werden kann[1]. K. Brodersen

Blei. G. L. Bate, D. S. Miller und J. L. Kulp[2] überprüften die isotopische Analyse von Blei mit Hilfe von Bleitetramethyl, die ganz besonders für geologische Untersuchungen von Interesse ist, auf ihre Genauigkeit. Das Verfahren selbst ist von V. H. Dibeler und F. L. Mohler[3] sowie von C. B. Collins, R. M. Farquher und R. D. Russell[4] beschrieben worden. Zur Überprüfung wurden 2 verschiedene Massenspektrometer mit Auflösungen von 1:220 und 1:300 eingesetzt. Das Bleitetramethyl wurde aus $PbCl_2$ durch Umsetzung mit Grignardreagens gewonnen. Als Reagentien wurden nur hochreine Substanzen mit geringem Pb-Gehalt verwendet. Alle Verfahrensschritte einschl. Verdampfung, Umsetzung und Destillation wurden genau überprüft, eine meßbare Verschiebung der Isotopenverhältnisse konnte nicht beobachtet werden. Zur Berechnung war es notwendig, vier Korrekturen vorzunehmen, deren Ausführung genau beschrieben ist. Es handelt sich 1. um den Einfluß von ^{204}Hg, 2. den Einfluß der Hydridbildung beim Blei- und Bleitetramethylion, 3. die Korrektur für den Wasserstoffverlust im Tetramethylblei-Spektrum und zuletzt die Berichtigung des ^{13}C—^{14}C-Effektes.

Die durchschnittliche Abweichung des Instrumentes I betrug 0,2% bei ^{208}Pb und 0,5% bei ^{204}Pb, bei Instrument II 0,4% für ^{204}Pb, 0,2% für ^{206}Pb und ^{207}Pb und 0,1% für ^{208}Pb. Weiterhin wurden 5 Erzproben analysiert, die A. O. Nier früher[5,6] untersucht hatte. Die Nierschen Werte liegen durchweg 1,6% bei ^{204}Pb höher und somit um 0,6% bei ^{208}Pb niedriger, so daß die Verff. einen systematischen Fehler vermuten, da zur Analyse PbJ_2 als Festkörper verdampft wurde. Um die Übereinstimmung des Verfahrens weiter zu überprüfen, wurde derselbe Standard in verschiedenen Labors untersucht, und zwar in Toronto 5mal, 7mal in Harwell und insgesamt 40mal in Lamont. Toronto und Lamont benutzten dabei die Bleitetramethylmethode, Harwell analysierte $PbCl_2$ und PbJ_2 als Festsubstanzen. Zwischen den verschiedenen Labors ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung der Resultate. J. Rasch

Zum Nachweis geringer Mengen von Titan(IV) benutzt M. Fujimoto[7] die Bindung des orangegelben Titanperoxyd-Kations an einen Kationenaustauscher[8]. Als solcher kann farbloses Dowex 50W-X8 in H-Form benutzt werden. Auf einer Tüpfelplatte werden einige Körnchen des Austauschers mit einem Tropfen der Probelösung, deren Anionenkonzentration niedriger als 0,4 n sein soll, und mit einem Tropfen 2 n Säure (Schwefelsäure, Salzsäure oder Perchlorsäure) versetzt. Nach dem Umrühren wird ein Tropfen 1%iges Wasserstoffperoxyd zugesetzt. Nach 10 min wird die Gelbfärbung des Harzes beobachtet. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,25 μg und die Grenzkonzentration ist $1:1{,}6 \cdot 10^5$. Eisen(III) kann durch

---

[1] *Anmerkung des Referenten.* Nach Renaud, P.: C. R. Acad. Sci. **242**, 1477—79 (1956) soll die blaue Farbe nur im reduzierenden Teil der Flamme auftreten.

[2] Analyt. Chemistry **29**, 84—88 (1957). Columbia Univ., Palisades, N. Y. (USA).

[3] Res. Nat. Bur. Standards **47**, 337 (1951).

[4] Bull. geol. Soc. America **65**, 1 (1954).

[5] J. Amer. chem. Soc. **60**, 1571 (1938).

[6] Physic. Rev. **60**, 112 (1941).

[7] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 833—837 (1956). Univ. Tokyo (Japan).

[8] Fujimoto, M.: vgl. diese Z. **157**, 375 (1957).

Phosphorsäure maskiert, Chromat durch eine Mikroharzsäule[1] entfernt werden. Störendes Fluorid wird durch einen Tropfen verdünnter salzsaurer Berylliumchloridlösung ausgeschaltet. Wegen des Einflusses anderer Ionen sei auf die Zusammenstellung im Original verwiesen. R. Klement

Zirkonium und Hafnium werden aus schwach salzsaurer Lösung von *1-Naphthylglykolsäure* quantitativ gefällt, berichten R. B. Hahn und P. T. Joseph[2]. Die Fällung ist voluminöser als die mit Mandelsäuren, daher hat die Bestimmung des Zirkoniums und Hafniums mit dem neuen Reagens keine wesentlichen Vorteile gegenüber der Bestimmung mit Mandelsäuren. Es stören die neue gravimetrische Bestimmung nicht: Aluminium-, Eisen(III)-, Lanthan-, Zinn(IV)-, Thorium-, Titan- und Uranylionen. Man fällt bei 85° C mit einer 0,1 m Lösung des Natriumsalzes der l-Naphthylglykolsäure und wäscht mit 0,5%iger Reagenslösung, die 2% Salzsäure enthält, anschließend mit Alkohol und schließlich mit Aceton. Man wägt nach dem Verglühen zum Dioxyd. K. Brodersen

Das von G. Banerjee[3] zur direkten photometrischen Bestimmung kleinster Mengen Thorium angegebene Verfahren kann nach Mitteilung des gleichen Verf.[4] auch zur *Mikrobestimmung von Zirkonium* ausgewertet werden. SPADNS reagiert in saurer Lösung mit Zirkoniumionen unter Bildung einer karmesinroten Farbverbindung, deren Absorptionsmaximum bei 580 mμ liegt. Zum Aufstellen der Eichkurve wird eine 0,01 n salzsaure Zirkoniumlösung angesetzt, die 14 μg ZrO_2/ml enthält. Geeignete Volumina dieser Lösung werden in 25 ml-Meßkolben mit 3 ml 0,1%iger wäßriger SPADNS-Lösung versetzt, mit 0,5 n Salzsäure auf 25 ml verdünnt und wie bereits angegeben photometriert. Vergleichslösung ist 0,5 n Salzsäure, die in 25 ml 3 ml 0,1%ige Reagenslösung enthält. Im Bereich von 7—56 μg ZrO_2/25 ml Endlösung folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. K. Machner

Thorium. S. K. Datta[5] gibt als neues Reagens zum Nachweis von Thorium die *2,7-Dinitroso-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* (*Dinitrosochromotropsäure*) an. Das Reagens bildet mit Thorium einen wasserlöslichen, rotviolett gefärbten Komplex, der auf 2 Atome Thorium 3 Molekeln Reagens enthält. Bei p_H 4,1 läßt sich die Komplexverbindung mit einem Reagensüberschuß teilweise ausfällen. Die Erfassungsgrenzen liegen auf der Tüpfelplatte bei 1 μg, auf Filterpapier bei 2,5 μg Thorium. Das Reagens eignet sich auch als *Indicator bei der volumetrischen Thoriumbestimmung* mit Oxalsäure bei p_H 3—3,9. Diese Titration wird gestört durch Hg^I, Zinn(II), Blei, Kupfer, Eisen(III) und Zirkonium. Es stören nicht: Cd, Ba, Ca, Al, Mg, Sr, Zn, Mn, Ni, Co, Au, U usw. K. Brodersen

Nach S. K. Datta[6] kann die Dinitrosochromotropsäure auch als Indicator bei der komplexometrischen Bestimmung von Thorium mit Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) bei p_H 2,2 bis 3,5 verwendet werden. Im Äquivalenzpunkt erfolgt ein Farbumschlag von Rosaviolett nach Rot. Versetzt man mit einem Über-

[1] Fujimoto, M.: Bull. chem. Soc. Japan **29**, 595 (1956); vgl. diese Z. **157**, 371 (1957).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 2019—2021 (1956). Univ. Detroit, Mich. (USA).

[3] Sci. and Cult., **20**, 611 (1955); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 56 (1957); vgl. diese Z. **157**, 366 (1957).

[4] Anal, chim. Acta (Amsterdam) **16**, 62—66 (1957). Indian Assoc. Cult. Sci., Calcutta (Indien).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 415—420 (1956). Government College, Darjeeling (Indien).

[6] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 115—120 (1957). Government Coll., Darjeeling (Indien).

schuß an ÄDTE-Lösung und titriert diesen mit bekannter Th-Lösung zurück, dann ist der Umschlagspunkt noch besser zu erkennen. 3—50 mg Th wurden mit einem Fehler von einigen Zehntel Prozenten bestimmt. Die Übereinstimmung mit Werten, bei denen Xylenolorange als Indicator dient, ist gut. Li, Na, K, Hg^{II}, Cd, Ca, Sr, Ba, Mg, Al, Fe^{II}, Co, Cr, Zn stören nicht. Fe^{III}, Ce^{III} und Ce^{IV}, Zr, Pb, Ti, Mo, V und Au stören, U stört in geringen Mengen nicht. Auch Nitrat, Chlorid, Sulfat, Bromid und Acetat stören nicht, wohl aber Phosphat, Fluorid, Molybdat, Vanadat, Oxalat und Tartrat. Da Fe^{II} nicht stört, reduziert man anwesendes Fe^{III} vor der Titration mit Ascorbinsäure. Zur Abtrennung von anderen störenden Elementen (nicht von Zr) fällt man Th mit o-Anisilsäure (Phthalanilsäure aus o-Anisidin) bei p_H 3,6. — *Arbeitsweise.* Man bringt die Untersuchungslösung auf p_H 2,5, versetzt mit 2 ml 0,025%iger wäßriger Indicatorlösung, verdünnt auf 50 ml und titriert mit 0,012 m ÄDTE-Lösung bis zum Umschlag von Rosaviolett nach Rot oder versetzt mit einem Überschuß an ÄDTE-Lösung und titriert mit $Th(NO_3)_4$-Lösung zurück. Der bei einer Blindprobe ermittelte Verbrauch wird abgezogen. g Th = 0,2321 · ml ÄDTE-Lösung · Molarität der ÄDTE-Lösung. — *Abtrennung des Thoriums von anderen Elementen*: Bei p_H 3,6 (Acetatpuffer) fällt man aus heißer Lösung mit o-Anisilsäure, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, löst in wenig 1 n Salzsäure und fällt nach Einstellung des p_H-Wertes ein zweites Mal. Nach gründlichem Waschen löst man in wenig Salzsäure (1:1), kocht 5 min und verdünnt auf 50 ml.

Hildegard Pluskal

In einer weiteren Arbeit teilt S. K. Datta[1] mit, daß *Dinitroschromotropsäure* sich auch als Reagens zur *spektralphotometrischen Thoriumbestimmung* eignet. Man arbeitet bei p_H 2,5—3,4 und mißt die sehr beständige rötlichviolette Farbe bei 370 mμ. Das Beersche Gesetz ist im Bereich 0,03—200 μg Th je 10 ml Lösung erfüllt. Fe, Ce^{IV}, Zr, F^-, Phosphat, Cyanid und Citrat stören sehr. Geringe Störungen verursachen Erdalkalien, Cu, Ni, Co und Cr. Das Verfahren eignet sich zur Th-Bestimmung in *Mineralien*, z. B. im *Monazit*. — *Ausführung.* In einem 25 ml-Meßkolben versetzt man die Probe mit 0,05%iger Reagenslösung, bringt den p_H-Wert mit 0,1 n Salzsäure auf 3, füllt zur Marke auf und photometriert bei 370 mμ.

K. Brodersen

M. K. Rout[2] empfiehlt *zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Thorium Rhodanin-N-salicylsäure* als Fällungsreagens. — *Arbeitsweise.* Die saure Probelösung wird mit Ammoniak gegen Kongorot neutralisiert und mit einem 4—5fachen Überschuß einer 1%igen alkoholischen Rhodanin-N-salicylsäurelösung versetzt. Man läßt den Niederschlag 15 min auf einem Wasserbad absitzen. Er bleibt über Nacht stehen, wird anschließend filtriert (1 G 3), mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 110—115° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Umrechnungsfaktor auf Thorium beträgt 0,3955. — Vergleichsbestimmungen wurden durchgeführt und bestätigten die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Ergebnisse.

K. Machner

Eine volumetrische Methode der Thoriumbestimmung mit einer *Ammoniummolybdat-Maßlösung und Diphenylcarbazon als Indicator* beschreiben G. S. Deshmukh und I. Bokil[3]. Bei Anwendung von 100—200 mg Th verbraucht man im Mittel auf 1 Th 1,99 Mole Molybdat. Man fügt zur 50—60%ig alkoholischen, wäßrigen Thoriumnitratlösung 1 ml einer gesättigten, alkoholischen Diphenylcarbazonlösung und titriert die gelbe Lösung mit eingestellter Ammoniummolybdatlösung auf Rotfärbung des Niederschlages. Eine Verbesserung der Endpunktserkennung erhält man

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 421—425 (1956).

[2] J. Indian chem. Soc. **33**, 683—684 (1956). Ravenshaw College, Cuttack-3 (Indien).

[3] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 449—450 (1956). Hindu Univ., Banaras (Indien).

bei Zusatz einer abgemessenen Menge an eingestellter Bleinitratlösung zur Thoriumsalzlösung. Bei der Berechnung des Thoriumgehaltes muß die Zahl der zugesetzten Äquivalente des Bleis subtrahiert werden[1]. Der Alkoholgehalt der zu titrierenden Lösung soll nicht wesentlich über oder unter 50—60% liegen. In stärker alkoholischer Lösung werden zu niedrige, in rein wäßriger Lösung zu hohe Resultate erhalten. Die neue Titrationsmethode soll schneller, genauer und einfacher sein als alle bisher für Thorium beschriebenen volumetrischen Bestimmungsmethoden.

K. Brodersen

Zur direkten spektrophotometrischen Bestimmung kleinster Mengen Thorium empfiehlt G. Banerjee[2] die Verwendung von 2-p-Sulfophenylazo-1,8-dioxynaphthol-3,6-disulfonsäure (SPADNS) als Reagens. SPADNS reagiert in saurer Lösung (p_H 3) mit Thoriumionen unter Bildung einer stabilen blauvioletten Farbverbindung, die ihr Absorptionsmaximum bei 580 mμ hat. Zirkonium, Fluorid, Oxalat, Phosphat, sowie größere Mengen Uran und Sulfat stören. — *Ausführung.* Zum Aufstellen der Eichkurve wird eine Stammlösung angesetzt, die im Milliliter 0,8 μg Thorium enthält. Geeignete Volumina dieser Lösung werden in 25 ml-Meßkolben mit 5 ml 0,01 n Salzsäure und 3 ml 0,1%iger wäßriger Reagenslösung versetzt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Man mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösungen in 1 cm-Küvetten bei 580 mμ. Zum Vergleich dient eine Lösung, die in 25 ml 5 ml 0,01 n Salzsäure und 3 ml der 0,1%igen Reagenslösung enthält. Im Bereich von 0,04 4,8 μg Thorium/25 ml Endlösung folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz.

K. Machner

Zur Bestimmung von Hypophosphit in Gegenwart von Phosphit eignet sich nach M. N. Sastri und Ch. Kalidas[3] die Umsetzung mit Eisen(III)-chloridlösung die in salzsaurer Lösung in der Hitze quantitativ nach der Gleichung: $2\,Fe^{3+} + H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow H_2PO_3^- + 2\,Fe^{2+} + 2\,H^+$ verläuft[4]. Die Genauigkeit der Bestimmung liegt bei $\pm$ 0,5—1%, der Zeitbedarf beträgt 30 Min. — *Ausführung.* Man versetzt die Probelösung mit etwa dem Doppelten der nach der Reaktionsgleichung erforderlichen Menge eingestellter Eisen(III)-chloridlösung und so viel konz. Salzsäure, daß die Lösung 1,0—2,0 n salzsauer ist. Man kocht 20 min lang und titriert das gebildete Eisen(II)-salz mit Cer(IV)-sulfatlösung.

K. Brodersen

Phosphate. *Über qualitative Nachweise verschiedener Phosphate und die Bestimmung von Pyrophosphat unter Verwendung von Hexaharnstoffchromchlorid* als Reagens haben T. Kato, Z. Hagiwara und M. Shiota[5] eingehende Untersuchungen angestellt. Hexaharnstoffchromchlorid reagiert mit Pyrophosphat unter Bildung einer grünen, kristallinen Komplexverbindung von der Formel $[Cr(CON_2H_4)_6]HP_2O_7 \cdot 2H_2O$. Die Reagenslösung hat Absorptionsmaxima bei 444 und 624 mμ und bleibt lange Zeit beständig.

Zur amperometrischen Bestimmung von Pyrophosphat unter Verwendung von Hexaharnstoffchromchlorid als Reagens haben T. Kato und Z. Hagiwara[6] das

[1] Siehe G. S. Deshmukh: Bull. chem. Soc. Japan **27**, 623 (1954); vgl. diese Z. **148**, 280 (1955/56).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 56—61 (1957). Indian Assoc. Cult. Sci. Calcutta (Indien).

[3] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75**, 1122—1124 (1956). Andhra Univ., Waltair (Süd-Indien).

[4] Sastri, M. N., und Ch. Radhakrishnamurthi, diese Z. **147**, 16 (1955).

[5] Jap. Analyst **5**, 622—625 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. refer.) Tôhoku Univ. (Japan).

[6] Jap. Analyst **5**, 625—628 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. ref.)

Polarogramm dieser Verbindung in verschiedenen Lösungen eingehend studiert. Die Elektrodenreaktion der ersten und zweiten Stufe wird durch die Gleichungen $Cr^{3+} + e \rightarrow Cr^{2+}$ bzw. $Cr^{2+} + 2\,e \rightarrow Cr^{0}$ wiedergegeben. Die Bestimmung von Pyrophosphat im Konzentrationsbereich von 30 – 70 mg als $P_2O_7^{4-}$ kann bei einer Spannung von $-1{,}3 \sim -1{,}5$ Volt gegen die gesätt. Kalomelelektrode mit einem Fehler von $\pm$ 1% durchgeführt werden. K. Machner

Arsen. E. Bakács-Polgár und L. Szekeres[1] geben Beiträge zur *volumetrischen Bestimmung von Arsenationen* auf Grund der Reaktion mit Magnesiumionen. Sie titrieren die 40 – 45% Alkohol enthaltende, mit Ammoniak-Ammoniumchlorid gepufferte, auf p_H 10 eingestellte Lösung in Gegenwart von Eriochromschwarz T mit einer 0,1 n Magnesiumsulfatmaßlösung, wobei $Mg(NH_4)AsO_4 \cdot 6\,H_2O$ ausfällt. Nach Zugabe des ersten Maßlösungsanteiles muß die Lösung gut geschüttelt werden, damit der Niederschlag kristallin werde, dann kann in üblicher Weise weiter titriert werden, bis die blaue Lösung in rotviolett übergeht. Die Genauigkeit ist zufriedenstellend; verschiedene Ionen; welche bei der jodometrischen Bestimmung stören, sind hier ohne Einfluß. J. Plank

Antimon. Über *Oxinate von 3- und 5-wertigem Antimon* hat I. Kudo[2] eingehende Untersuchungen angestellt. Der durch Fällung mit Oxin aus weinsaurer Antimon(III)-chloridlösung erhaltene Niederschlag, dem man bisher die Formel $SbOC_9H_7NO(C_9H_6NO)_2$ zugeschrieben hat, besitzt tatsächlich die gleiche Zusammensetzung, wie die durch Fällung ohne Zusatz von Weinsäure erhaltene Verbindung, nämlich $[Sb(C_9H_6NO)_3]$. — Die komplexen Salze von Antimon(V) mit Oxin, Dichlor- und Dibromoxin können zur Trennung des 5-wertigen Antimons von anderen Ionen und zu seiner quantitativen Bestimmung empfohlen werden.
K. Machner

Untersuchungen über Metallsulfide. Im Rahmen ihrer Arbeiten über die Anwendung der Sulfidfällungen in der quantitativen Analyse[3] berichten I. K. Taimni und M. N. Srivastava[4] über die *Trennung der Metalle Selen, Arsen, Antimon und Quecksilber von Barium*. Die erstgenannten Metalle werden aus ihren Thiosalzlösungen als Sulfide abgeschieden und in dieser Form zur Wägung gebracht. Eine Mitfällung von Barium mit den Metallsulfiden findet nicht statt. — *Ausführung.* 1. *Se — Ba.* Die Lösung wird mit 2 n Natriumsulfidlösung versetzt, dann mit so viel 2 n Salzsäure angesäuert, daß die Konzentration daran etwa 1 n ist und erhitzt, bis der gelbe Niederschlag rot wird. Nach dem Absitzen und Abkühlen wird der Bodenkörper durch Glasfiltertiegel Nr. 4 filtriert, mit Wasser gewaschen und 1 Std bei 95 °C getrocknet und dann gewogen. Im Filtrat wird nach dem Verkochen des Schwefelwasserstoffs Barium als Sulfat gefällt. — 2. *As — Ba.* Die Lösung wird mit einem großen Überschuß 2 n Natriumsulfidlösung versetzt und mit so viel konz. Salzsäure angesäuert, daß die Lösung daran 6 n ist. Das ausgefallene As_2S_5 wird mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 100 – 110 °C getrocknet. — 3. *Sb — Ba.* Verwendet wird 2 n Natriumsulfidlösung und verdünnte Salzsäure; der Niederschlag von Sb_2S_3 wird mit heißem Wasser gewaschen und bei 105 – 110° C

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 296 –298 (1956) [Ungarisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Univ. Budapest (Ungarn).

[2] Jap. Analyst **5**, 556—559 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) City Univ. Osaka (Japan).

[3] Taimni, I. K. u. Mitarb.: vgl. diese Z. **143**, 292 (1954); **145**, 34 (1955); **147**, 145 (1955); **150**, 279 (1956); **152**, 446 (1956); **154**, 42 (1957).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 517—520 (1956). Univ. Allahabad (Indien).

getrocknet. — 4. *Hg—Ba.* Um Hg^{++} in das Thiosalz überzuführen, muß ein großer Überschuß an 2 n Natriumsulfidlösung zugegeben werden. Die Lösung wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert. G. Denk

Analysenmethoden für Gemische von Sulfid (S^{II}), Polysulfid (S^{P}), Sulfit (S^{IV}), Sulfat (S^{VI}), Thiostannat (S^{T}) und Thiosulfat (S^{S}) hat N. N. Sevrjukov[1] im Rahmen von Untersuchungen des Systems SnS_2—Na_2S—H_2O ausgearbeitet. Es wird folgendes Analysenschema empfohlen: Die Titration mit Jodlösung gibt die Summe S^{IV}, S^{II}, S^{T} und S^{S}. Zur Bestimmung von S^{IV} und S^{S} werden zunächst S^{II} (und S^{P}) als Blei-, Cadmium- oder Zinksulfid gefällt. Thiostannat wird mit Zink als unlösliches Zinkthiostannat abgeschieden, in der verbleibenden Lösung titriert man die Summe $S^{IV} + S^{S}$ jodometrisch und in einem zweiten Teil der Lösung nach Zusatz von Formaldehyd das Thiosulfat allein; aus der Differenz der beiden Werte wird die Sulfitmenge berechnet. Polysulfid wird mit Sulfit in Thiosulfat übergeführt und als solches mit Jod bestimmt; Thiostannate enthalten keine Polysulfidbindungen und reagieren nicht mit Sulfit. Zur Sulfatbestimmung werden die anderen Schwefelverbindungen mit HCl zerstört und das Sulfation mit Barium gefällt; Zinn wird vorher mit Salpetersäure abgetrennt. Der Sodagehalt der Probe wird durch Fällung mit Bariumchlorid und anschließende Titration bestimmt. — *Ausführung. Thiosulfat- und Sulfitbestimmung.* Man bringt eine Probe in einen 250 ml-Meßkolben, und setzt 2 g Zinkacetat und 1 ml Glycerin zu, füllt bis zur Marke auf und filtriert dann zweimal je 100 ml ab. Zu den ersten 100 ml fügt man 5 ml 10%ige Essigsäure und titriert mit 0,1 n Jodlösung. Zu den zweiten 100 ml bringt man zur Bindung des Sulfits 20—30 ml 40%ige Formaldehydlösung und titriert dann wie oben beschrieben. — *Polysulfidbestimmung.* Eine Analysenprobe verdünnt man auf ungefähr 100 ml und läßt mit 2 g Natriumsulfit 15 min sieden. Dann füllt man auf 250 ml auf und titriert nach Zusatz von Formaldehyd das Thiosulfat; nach Abzug des in der ursprünglichen Lösung vorhandenen Thiosulfats erhält man die Menge des Polysulfids. — *Bestimmung von Sulfid.* Eine Probe von 50—100 ml versetzt man mit einem deutlichen Überschuß einer 0,1 n Jodlösung. Man gibt 5 ml Essigsäure zu und titriert den Jodüberschuß mit Thiosulfat zurück. Unter Berücksichtigung des Thiosulfat- und Sulfitgehaltes errechnet man den Sulfidgehalt. — *Sulfatbestimmung.* Man verdünnt eine Probe auf ungefähr 100 ml und setzt 10 ml Salzsäure (D 1,19) zu, kocht 15—20 min, bis der Geruch des Schwefelwasserstoffs verschwunden ist, und filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab. Man füllt auf 250 ml auf, entnimmt 50 ml und dampft mit 10 ml Salpetersäure in einer Porzellanschale bis fast zur Trockne. Den Rückstand vermischt man mit 5 ml Salpetersäure und wiederholt die Operation. Man behandelt mit heißem Wasser, filtriert die Metazinnsäure ab, fügt zum Filtrat 1—2 ml Salzsäure, erhitzt zum Sieden und fällt mit 10 ml Bariumchloridlösung. — *Bestimmung des Gesamtschwefels.* Man verdünnt eine Analysenprobe auf ungefähr 100 ml, gießt 5—15 ml Perhydrol zu und läßt sieden, bis die Lösung durchsichtig und farblos geworden ist. Bleibt eine Trübung zurück, so wiederholt man die Operation und setzt dabei 1 g Soda zu. Man bringt in einen 250 ml-Meßkolben, füllt auf, entnimmt 50 ml und verfährt weiter wie bei der Sulfatbestimmung. — *Zinnbestimmung.* Zu 150 ml der Analysenprobe fügt man 50 ml Salzsäure (D 1,19) und läßt mit 10—15 Bleigranalien 45 min sieden. Man kühlt das bedeckte Gefäß schnell ab und titriert dann das Zinn mit Jodlösung. — *Sodabestimmung.* Eine Analysenprobe verdünnt man auf rund 100 ml und setzt, nachdem man zum Sieden erhitzt hat, 10 ml Bariumchloridlösung zu. Man wäscht den Bariumcarbonatniederschlag mit kaltem

[1] Zavodskaja Laborat. **22**, 1422—1425 (1956). Kalinin-Inst. f. Buntmetalle und Gold, Moskau.

Wasser, bis das Filtrat keine Bariumreaktion mehr zeigt, und bringt ihn dann mit dem Filter in ein Becherglas. Man setzt eine abgemessene Menge 0,1 n Salzsäure zu und Wasser bis zu einem Volumen von 150 ml. Man läßt hierauf 15 min sieden und titriert dann den Säureüberschuß gegen Phenolphthalein oder Methylorange zurück. Vorhandenes Sulfat stört nicht; für Sulfit ist eine entsprechende Korrektion vorzunehmen. — *Natrium (Kalium)-Bestimmung.* In einer gewogenen Platinschale erhitzt man eine Analysenprobe zum Sieden und setzt tropfenweise Salpetersäure zu, bis die Lösung farblos ist. Dabei fällt Metazinnsäure. Man setzt 1 ml Schwefelsäure (1:1) zu, dampft zur Trockne, glüht bei 600–700° C und wägt. Für den Zinngehalt ist eine entsprechende Korrektion vorzunehmen. W. Böhm

Die Trennung der Thionsäuren (Thioschwefelsäure und Polythionsäuren) durch eine neue Technik der Papierchromatographie beschreiben F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und D. J. Jones[1] unter Hinweis auf eine frühere Mitteilung über den gleichen Gegenstand[2]. Die Verff. diskutieren das Auftreten einer Phasengrenze während des Chromatographierens, die das von der Lösungsmittelfront bis etwa zu R_f-Werten von 0,5 reichende Gebiet I vom anschließenden bis zum Lösungsmitteltrog sich ausdehnenden Gebiet II trennt. Bei Anwendung des Lösungsmittelgemisches Isopropanol-Aceton-wäßriges Kaliumacetat enthält Gebiet I freie Säuren, aber keine Kaliumionen. Diese befinden sich ausschließlich in Gebiet II, das gegen Methylorange alkalisch reagiert. Sowohl Tri- als auch Tetrathionate geben Flecken in beiden Gebieten. Kaliumpenta- und Kaliumhexathionate erscheinen als freie Säuren in Gebiet I, Kaliumthiosulfat befindet sich in Gebiet II. Um die Ausbildung dieser „Doppelflecken" zu vermeiden, entwickeln Verff. folgende neue *Technik:* Der Trog der im einzelnen beschriebenen Apparatur zum absteigenden Chromatographieren wird mit dem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus tert. Butanol (15 ml), Aceton (65 ml), Wasser (20 ml) und Kaliumacetat (0,5 g, wasserfrei), beschickt und 10 Std zur Gleichgewichtseinstellung sich überlassen. Nun wird das Filterpapier (Whatman Nr. 1) eingelegt und solange eluiert, bis die „Phasengrenze" die erforderliche Entfernung von der Startlinie zurückgelegt hat („Vorelutionszeit"). Zur Kennzeichnung der Phasengrenze während der Elution eignen sich die Indicatoren Bromkresolpurpur und Phenolrot. 0,1 n Lösungen werden von den einzelnen Thionaten aufgegeben und chromatographiert. Die getrockneten Chromatogramme werden mit 0,5 n Silbernitratlösung besprüht und erwärmt, wobei sich u. a. Silbersulfid bildet, überschüssige Silberionen werden mit Thiosulfatlösung ausgewaschen. Bei Betrachtung im UV-Licht können noch $7 \cdot 10^{-6}$ g Thionat je 0,5 cm² gut erkannt werden. — Die Phasengrenze kann nach dem Vorelueren durch den R_p-Wert (z. B. 0,39 ± 0,03) festgelegt werden, der durch den Quotienten aus Entfernung Phasengrenze-Lösungsmitteltrog und Entfernung Lösungsmittelfront-Lösungsmitteltrog gegeben ist. Die in einer Versuchsreihe (Gleichgewichtseinstellung 10 Std, Vorelutionszeit 24 Std, Zeit des Chromatographierens 15 Std, Entfernung der Phasengrenze von der Startlinie 26,5 cm) zurückgelegten Entfernungen in Zentimeter betragen für die einzelnen Ionen: $S_2O_3^{2-}$ (2,3–3,8), $S_3O_6^{2-}$ (9,5–11,1), $S_4O_6^{2-}$ (12,1–14,3), $S_5O_6^{2-}$ (14,4–16,0) und $S_6O_6^{2-}$ (16,9–19,7). Sie zeigen eine gute, bei den höheren Gliedern der Reihe eine befriedigende Trennung. Die höheren Polythionate können wesentlich besser bei Verlängerung der Vorelutionszeit und des Chromatographierens getrennt werden. Die Phasengrenze kann in diesem Fall zwischen Tetra- und Pentathionationen liegen. Diese Verfahrensweise ist allgemein anwendbar und erhöht den Trenneffekt. Ein weiterer Vorteil wird darin gesehen, daß keine Zersetzungen durch Eintrocknen

[1] J. chem. Soc. (London) **1955**, 4337–4340. Univ. Bristol (England).

[2] Pollard, F. H.: Brit. med. Bull. **10**, 191 (1954).

der aufgegebenen Flecke vor dem Eluieren auftreten können. Eine gewisse Bedeutung kommt der Entfernung Startlinie — Lösungsmitteltrog zu; einer Verkleinerung dieser Strecke entspricht ein starkes Anwachsen der Vorelutionszeit. Die hier gewählten Bedingungen sind vergleichbar mit denen beim Waschen einer Cellulosesäule zur Gleichgewichtseinstellung vor der eigentlichen Trennung.

D. Jentzsch

Eine komplexometrische Methode der Sulfatbestimmung mit Diäthylentriaminpentaacetat (DTPA) beschreibt E. Wänninen[1]. Man versetzt mit einem Überschuß an Bariumchloridlösung und titriert mit 0,02 m DTPA-Lösung und Eriochromschwarz T als Indicator den Bariumüberschuß bei p_H 10 zurück. Die Genauigkeit des Verfahrens soll zwischen $\pm$ 0,5—1% liegen. Der Ba-DTPA-Komplex ist stabiler als der Ba-ÄDTA-Komplex, daher ist der Farbumschlag des Indicators schärfer als im letzten Fall. — *Ausführung.* Zur 0,1—0,3 mmol Sulfationen enthaltenden Probelösung fügt man 0,5—1 ml 0,1 m Salzsäure, einen etwa 100%-igen Überschuß an 0,02 m Bariumchloridlösung, $^1/_5$ des Lösungsvolumens an Alkohol, 5 ml einer Magnesium-DTPA-Lösung, 10 ml der Pufferlösung (siehe unten), 0,3 ml einer 0,1%igen alkoholischen Eriochromschwarz T-Indicatorlösung und titriert mit 0,02 m DTPA-Lösung auf Blaufärbung. Störende Kationen werden vorher mit einem Ionenaustauscher entfernt. — *Pufferlösung.* 350 ml konz. Ammoniak und 54 g Ammoniumchlorid werden zum Liter mit Wasser aufgefüllt. — *Mg-DTPA-Lösung.* Man löst 0,64 g krist. Magnesiumnitrat in 100 ml Wasser. gibt die äquivalente Menge an DTPA-Lösung zu[2] und verdünnt auf 250 ml.

K. Brodersen

Eine Präzisionsmethode zur elektrochemischen Abscheidung von Polonium beschreiben I. Feldman und M. Frisch[3]. Sie benutzen eine Silberfolie (0,003 inch dick) in der Apparatur von B. C. Eutsler, M. F. Milligan und M. L. Robbins[4]. Die elektrochemische Abscheidung des Po aus der 0,5 n HCl-Lösung erfolgte bei 97° C in 1,5 Std. Nach 1 Std muß die Wand des benutzten Gefäßes mit dest. Wasser abgespült werden. Die Ausbeute der Methode wird mit 99,8 $\pm$ 0,2% angegeben.

H. Münzel

Für die potentiometrische Bestimmung kleiner Mengen Chrom (III) neben viel Dichromat übertragen D. Monnier und P. Zwahlen[5] die Methode von H. H. Willard und P. Young[6] in den Mikromaßstab, wodurch noch 8—270 μg Cr^{III} neben 800 μg bis 3,1 mg Cr^{VI} mit einem Fehler von $\pm$ 5% erfaßt werden können. Die Lösung wird mit einem Überschuß von Cer(IV)-sulfat versetzt und dann mit $NaNO_2$-Lösung zurücktitriert. — *Ausführung.* Je 20—25 ml der Probelösung versetzt man mit 1 ml 5 n Schwefelsäure und einem Überschuß von 0,01 oder 0,004 n Cer(IV)-sulfatlösung in 1 n Schwefelsäure, erwärmt 10 min auf 70—80° C und titriert potentiometrisch unter Rühren mit einer gleichkonzentrierten Lösung von $NaNO_2$ bei etwa 70° C zurück. Als Elektrodenpaare dienen Platin-Wolfram- oder zwei differentielle Platinelektroden. Die Cer(IV)-sulfatlösung kann mit $Na_2C_2O_4$ oder coulometrisch mit Fe^{II}, die $NaNO_2$-Lösung dann gegen die Cer(IV)-Lösung eingestellt werden.

G. Denk

---

[1] Suomen Kemistilehti, Ser. B. **29**, 184—188 (1956). Åbo Akad., Turku (Finnl.).

[2] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration. F. Encke-Verlag, Stuttgart (1955). S. 7, 19, 27, 28, 47.

[3] Analyt. Chemistry **28**, 2024—2025 (1956). Univ. Rochester, N. Y. (USA).

[4] UR — 269 (1953).

[5] Helv. chim. Acta **39**, 1859—1863 (1956). Univ. Genf (Schweiz).

[6] J. Amer. chem. Soc. **51**, 139 (1929). — Trans. electrochem. Soc. **67**, 347 (1935); vgl. diese Z. **84**, 451 (1931); **109**, 437 (1937).

Molybdän. *Zum Mikronachweis von Molybdän mit Hilfe von Ionenaustauschern*[1] versetzt man nach M. Fujimoto[2] auf einer weißen Tüpfelplatte einen Tropfen der schwach alkalischen Probelösung mit einigen Körnchen Dowex 1-X1-Cl und läßt nach Umrühren 3 min stehen. Dann fügt man einen Tropfen 0,2%ige Ammoniumthiocyanatlösung und nach 3 min einen Tropfen 0,5 bzw. 10%ige Lösung von Zinn(II)-chlorid in 1 n bzw. in 6 n Salzsäure zu. Nach einigen Minuten beobachtet man eine orange bis orangerote Färbung der Harzkörner. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,024 μg Mo, die Grenzkonzentration $1:1{,}6 \cdot 10^6$. Dichromat und Wolframat stören den Nachweis. Störende Kationen, wie z. B. Kupfer, Kobalt, Nickel und Uranyl, lassen sich in einer Mikrosäule gemäß Abb. 1 durch einen Kationenaustauscher entfernen.

R. Klement

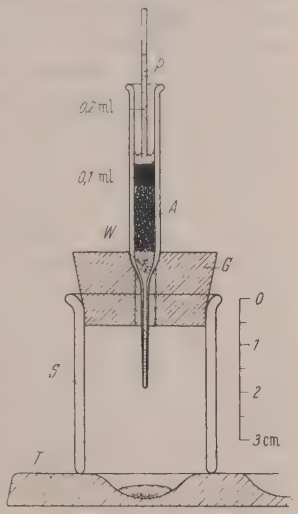


Abb. 1. Mikroaustauschersäule nach Fujimoto.
A Kationenaustauscher in NH_4-Form; *P* Capillarpipette (1 Tropfen 0,02 ml); *G* Gummistopfen; *S* Glasring; *W* Glaswolle; *T* Tüpfelplatte

Die heterometrische[3] *Bestimmung von 1 mg Molybdän als Molybdänsäure mit α-Benzoinoxim* gelingt neben einem Überschuß an Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, UO_2^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+} und Pb^{2+}, berichten M. Bobtelsky und I. Yulius[4]. Man fügt zu 20 ml der Probelösung 1 bis 3 ml 1 m Salz- oder Salpetersäure und titriert heterometrisch mit einer 0,01 m alkoholischen α-Benzoinoxinlösung. Die Dauer einer Titration ist etwa ½ Std, die Abweichungen betragen 0—2%.

K. Brodersen

Für die colorimetrische Bestimmung von Molybdän als Rhodanidkomplex, z. B. im Blut, empfiehlt J. F. Scaife[5] unter CO_2 zu arbeiten, um eine Oxydation des Eisens, welches zur Entwicklung der Molybdänfärbung zugesetzt werden muß und mit $SnCl_2$ wieder reduziert wird, zu vermeiden. Auch größere Mengen Eisen stören nicht, wenn 0,5—2 min lang ein Kohlendioxydstrom durch die Lösung geleitet wird. H_2 oder N_2 haben sich nicht bewährt. Für die Extraktion des Molybdäns wird Amylalkohol verwendet (5 ml für 50—60 ml Blut), dann wird eine 1%ige Eisenammoniumalaunlösung in 0,2 n Schwefelsäure zugegeben. Das Absorptionsmaximum für den Molybdänkomplex liegt bei 465 mμ.

G. Denk

Nach G. R. Waterbury und C. E. Bricker[6] lassen sich kleine Mengen (19 bis 96 μg) Molybdän durch Extraktion mit *4-Methyl-2-pentanon* (Hexon) aus einer Lösung, die 6 m an Salzsäure und 0,4 m an Flußsäure ist, von Plutonium, Eisen, und 29 weiteren Metallen abtrennen. Man extrahiert das Molybdän aus der organischen Phase mit Wasser, fällt das Eisen als Hydroxyd und bestimmt das Molybdän

[1] Vgl. Fujimoto, M.: Bull. chem. Soc. Japan **29**, 571 (1956); vgl. diese Z. **157**, 375 (1957).

[2] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 595—600 (1956). Univ. Tokyo (Japan).

[3] Bobtelsky, M.: Anal. chim. Acta **13**, 172 (1955); vgl. diese Z. **150**, 356 (1956).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 75—80 (1957). Hebrew Univ., Jerusalem.

[5] Analyt. Chemistry **28**, 1636 (1956). Wallaceville Animal Res. Station, Wellington (Neu-Seeland).

[6] Analyt. Chemistry **29**, 129—135 (1957). Univ. Los Alamos, N. M. (USA).

photometrisch mit Chloranilsäure. Die Genauigkeit der Bestimmung liegt bei 1,6%. Zinn, Wolfram und Wismut stören die Bestimmung. - *Ausführung.* Man löst die Probe in Salzsäure oder wenn nötig in Mischungen aus Salpeter-, Schwefel- und Flußsäure, verdünnt auf 4 ml, fügt 5 ml konz. Salzsäure, 1 ml 4 m Flußsäure und 10 ml frisch bereitetes, mit 6 m Salz- und 0,4 m Flußsäure gesättigtes Hexon zu und rührt 5 min lang. Nach der Trennung der Phasen entfernt man die organische Phase so quantitativ wie möglich, gibt nochmals je etwa 5 ml Hexon zu und wiederholt diese Extraktion insgesamt 3 mal. Zu den vereinigten organischen, das Molybdän enthaltenden Phasen gibt man 5—8 ml Wasser, rührt 3—5 min lang und läßt nach der Phasentrennung die untere Phase in einen Platintiegel ab. Die organische Phase wird nochmals mit je 5 ml Wasser extrahiert, und die vereinigten wäßrigen, nunmehr das Mo enthaltenden Phasen werden im Tiegel zur Trockne eingedampft. Den Rückstand versetzt man mit 5—6 Tropfen konz. Salzsäure und 1 ml Wasser und dampft wiederum ein. Den befeuchteten Rückstand bringt man mit 5 ml 0,2 m Natronlauge und Wasser in einen 25 ml-Meßkolben, erwärmt die Lösung 30 min lang, kühlt ab und füllt zur Marke auf. Man filtriert, bringt 20 ml des Filtrates in einen Platintiegel, dampft zur Trockne ein, löst in etwa 3 ml Wasser, säuert mit Salzsäure an und dampft wieder ein. Mit 2 m Perchlorsäure bringt man den Rückstand in einen 10 ml-Meßkolben und füllt mit der Säure zur Marke auf. 3 ml dieser Lösung bringt man in eine Küvette und bestimmt die Absorption (A_1) bei 350 mμ gegen 2 m Perchlorsäure. Zur restlichen Lösung im 10 ml-Meßkolben gibt man 3 ml 0,9%ige Chloranilsäurelösung und füllt zur Marke auf. Man mißt die Absorption dieser Lösung (A_2) gegen eine Lösung aus 3 ml Chloranilsäurelösung, die auf 10 ml mit 2 m Perchlorsäure aufgefüllt wurde. Die Molybdänabsorption ergibt sich aus $10{,}7 \cdot A_2 - A_1$. Die korrigierte Molybdänabsorption ergibt sich aus der Differenz dieser letztgenannten Absorption und der Absorption einer gleichbehandelten, molybdänfreien Probe. Die Herstellung der Eichkurve ist im Original beschrieben. K. Brodersen

Über eine spektralphotometrische Untersuchung der Molybdänkomplexe der Gallussäure und eine Bestimmungsmethode für Molybdän berichten M. S. Varde und V. T. Athavale[1]. Die Bildung der Komplexe ist stark von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig. Maximale Absorption des gelben Farbkomplexes herrscht nach den Untersuchungsergebnissen der Verff. im p_H-Bereich 4,0—4,5. Die beiden Reaktionspartner Natriummolybdat und besonders Gallussäure absorbieren im UV, so daß Messungen der Komplexe nur oberhalb 300 mμ sinnvoll sind. Im Wellenlängenbereich bis 600 mμ zeigt sich bei variiertem Verhältnis Molybdän:Gallussäure (1:1 bis 1:10,5) nur ein Maximum bei 305 mμ. In diesen Lösungen ist nach den durchgeführten Untersuchungen ein 1:1-Komplex vorhanden, bei wachsendem Gallussäureüberschuß bildet sich wahrscheinlich mehr und mehr ein 1:2-Komplex. Die quantitative Bestimmung des Molybdäns läßt sich bei konstantem p_H-Wert 4,2 durchführen. Das Beersche Gesetz wird im untersuchten Konzentrationsbereich 10—100 μg Mo und 0,1—1 mg Mo je 100 ml Lösung in Gegenwart von 15 bzw. 150 mg Gallussäure erfüllt. Die Messungen werden bei 330 mμ oder oberhalb durchgeführt, da hier die Absorption der Gallussäure vernachlässigbar klein ist. Die gelbe Farbe des Komplexes entwickelt sich sofort und bleibt über 24 Std stabil. Die Neigung der Eichkurven beider Konzentrationsbereiche ist wegen des erheblichen Unterschiedes in der Gallussäurekonzentration etwas verschieden. Zahlreiche Metallionen wie Fe, Ti, V, W u. a. stören, darum muß Molybdän vor der Bestimmung abgetrennt werden. Eine Maskierung der störenden Elemente

[1] Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, 44, 228—240 (1956). Atomic Energy Establishment, Bombay (Indien).

durch Weinsäure, Oxalsäure oder Äthylendiamintetraessigsäure ist nicht möglich, der Molybdänkomplex wird dadurch selbst auch beeinflußt. Die Empfindlichkeit dieser Methode (0,1 μg Mo ml) übertrifft die der meisten bekannten Verfahren.

H. Specker

Wolframat. A. Iguchi[1] hat in eingehenden Studien *das Verhalten von Wolframat an einem Anionenaustauscher* untersucht und gefunden, daß die p_H-Werte einen großen Einfluß auf die Adsorptionsverhältnisse haben, da der Polymerisationsgrad des Anions p_H-abhängig ist. In einer weiteren Mitteilung verwertet A. Iguchi[2] diese Befunde zur *Trennung von Molybdat und Wolframat durch Anionenaustauschchromatographie*. Von den untersuchten Anionenaustauschern Dowex 1 – X 2 und X 8 ergibt der erste bessere Trennungen. – *Ausführung.* Man bringt 1 ml der zu untersuchenden Mischung von Molybdat und Wolframat auf eine Austauschersäule (8 × 52 mm), die Dowex 1 – X 2 (100—200 mesh) in der Acetatform enthält. Man eluiert zunächst mit einer 2 n Ammoniumacetatlösung vom p_H-Wert 5,3 das Molybdat und dann mit 2 n Ammoniumacetatlösung vom p_H-Wert 9 das Wolframat. Die p_H Werte dieser Lösungen werden jeweils mit Essigsäure oder Ammoniak eingestellt. Die Elutionsgeschwindigkeit beträgt 0,5—1,0 ml cm² min. — Das Verfahren eignet sich zur Trennung von je 0,04—0,005 m Molen Wolframat und Molybdat. Die Mengenverhältnisse MoO_3:WO_3 können in den Grenzen 1:10 bis 10:1 schwanken.

H. Kurtenacker

Uran. A. Krishen und H. Freiser[3] empfehlen zur *polarographischen Bestimmung von Uran bei Gegenwart größerer Mengen Wismut* die selektive Extraktion des Urans unter Verwendung von Acetylaceton als analytischem Extraktionsreagens. Acetylaceton tritt dabei als Komplexbildner und auch als Lösungsmittel auf. Durch Zugabe eines konkurrierenden Komplexbildners [z. B. Äthylendinitrilotetraacetat (ÄDTA)] kann der Trennungseffekt noch erhöht werden. — *Arbeitsweise.* Die Probelösung mit einem Urangehalt von 0,1—1,0 mg wird mit einer Lösung des Natrium-ÄDTA versetzt (Bi : ÄDTA = 1 : 30). Durch tropfenweise Zugabe von 1 n Natronlauge wird auf p_H 7,5 eingestellt. Man fügt 10 ml Acetylaceton hinzu, schüttelt das Reaktionsgemisch 10 min, läßt die organische Phase über ein Papierfilter in einen 10 ml-Meßkolben ab und füllt zur Marke auf. 2 ml der erhaltenen Lösung werden in einem 10 ml-Meßkolben aus Borsilicatglas auf 0,5 ml vorsichtig eingedampft. Man kühlt ab, gibt die von P. Souchay und J. Farcherre[4] empfohlene Elektrolytlösung (2 m Na-Acetatlösung) zu und leitet 5 min einen gleichmäßigen Stickstoffstrom durch die Lösung. Danach wird unverzüglich polarographiert. An Hand von geeigneten Eichkurven wird ausgewertet. Ein Korrekturfaktor wird angewendet, da sich nur 98,48% des Urans unter den angegebenen Reaktionsbedingungen extrahieren lassen. Nach dem beschriebenen Verfahren läßt sich eine Trennung des Urans von der 5000fachen Menge Wismut noch ohne Schwierigkeiten durchführen. Die Genauigkeit der Methode beträgt nach den mitgeteilten Analysenzahlen ± 1%.

K. Machner

Zur Trennung des Urans von Vanadium benutzt T. K. S. Murthy[5] den Anionenaustauscher Amberlite IRA-400(Cl⁻). Aus einer Lösung der beiden Elemente in

[1] Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo **5**, 29—55 (1955); **6**, 49—59 (1956); Inst. Chemistry, Coll. Gen. Educat. Univ. Tokyo (Japan).

[2] Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo **6**, 153—165 (1956).

[3] Analyt. Chemistry **29**, 288—290 (1957). Univ. Pittsburgh, Pa. (USA).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 252 (1949); vgl. diese Z. **131**, 283 (1950).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 25—28 (1957). Atomic Energy Establ., Bombay (Indien).

einer 10%igen Natriumcarbonatlösung wird das Tricarbonato-uranylanion vom Austauscher gebunden, während das Vanadat nur geringfügig festgehalten und durch die gleiche Natriumcarbonatlösung vollständig aus der Säule entfernt wird. Das Uran (in Milligramm-Mengen) wird dann durch Natriumchloridlösung eluiert und colorimetrisch bestimmt. — *Vorschrift.* Die Mischung aus Vanadat (bis zu 250 mg V_2O_5) und Uranylnitrat (bis zu 50 mg U_3O_8) wird nach Zusatz von 10 g Natriumcarbonat in 100 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird durch die Säule [10 g lufttrocknes Harz (Chloridform) in 10 cm hoher Schicht] mit einer Geschwindigkeit von 500 ml/Std geschickt und diese mit 30 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung gewaschen. Zur vollständigen Entfernung des Vanadates werden noch 200 ml Natriumcarbonatlösung mit einer Geschwindigkeit von 100 ml/Std durch die Säule geschickt. Schließlich wäscht man die Säule mit 30 ml Wasser und bestimmt das Vanadium volumetrisch. — Durch 150 ml 5%ige Natriumchloridlösung, die im Liter 5 g Natriumcarbonat enthält, wird nunmehr das Uran mit 100 ml/Std eluiert, die Säule mit 50 ml destilliertem Wasser in 6 min ausgewaschen und das Uran colorimetrisch bestimmt. Die zu trennende Lösung soll höchstens wenige Milligramme Chlorid und Nitrat enthalten, während Sulfat bis 1—2 g/100 ml nicht stört. Es empfiehlt sich deshalb, chlorid- oder nitrathaltige Lösungen mit Schwefelsäure abzurauchen und den Rückstand vor dem Zusatz von Natriumcarbonat mit Natronlauge zu neutralisieren. Bei größeren Vanadiummengen muß die Lösung vor der Trennung mit einer größeren Menge Natriumcarbonatlösung versetzt werden. Bis herab zu 1 mg U_3O_8 neben der 1000fachen Menge V_2O_5 sind sehr gute Werte erhalten worden. – Der Austauscher wird durch 250 ml 5%ige Natriumchloridlösung regeneriert. R. Klement

Halogenide. V. J. Shiner jr. und M. L. Smith[1] berichtigen einige Angaben, die sie in ihrer Arbeit[2] über die Bestimmung von Chlorid, Bromid und Jodid gemacht haben. K. Machner

Eine spektralphotometrische Methode der Chloridbestimmung für einige Milligramme Chlorionen je Liter beschreiben Ph. W. West und H. Coll[3]. Man läßt die Probe mit Eisen(III)-perchloratlösung reagieren und mißt die Absorptionsintensität des gebildeten Eisen(III)-chlorokomplexes bei ~ 350 mμ. Andere Halogenide (Bromid bis zu $^1/_3$ des Chloridgehaltes und Jodid bis zum 20fachen Überschuß) stören nicht. Sulfationen sind bei Ausführung 1 in bis zu 6fachem Überschuß zulässig. Für Br^-, J^- und SO_4^{2-} müssen bestimmte, im Original genau angegebene Korrekturen am Ergebnis der Bestimmung des Chlorids angebracht werden. — *Ausführung 1* (hier stört Quecksilber). Zur Reinigung von Spuren Chlorid schüttelt man 20—30 g Eisenperchlorat mit 70%iger Perchlorsäure, dekantiert die Säure und wiederholt diese Operation bis die überstehende Säure nicht mehr gelb gefärbt wird. Die Kristalle werden mit einem Glasfiltertiegel abfiltriert und scharf abgesaugt. Das Reagens wird hergestellt, indem man etwa 8 g des Eisen(III)-perchlorates auf dem Tiegel in Wasser löst und die Lösung mit 70%iger Perchlorsäure zum Liter aufgefüllt. Das so bereitete Reagens ist hygroskopisch und wird deshalb in ein mit einer Magnesiumperchloratröhre versehenes Gefäß gebracht. — Man gibt 7,4 ml des Reagenses und 2,5 ml der nicht mehr als 50 ppm Cl^- enthaltenden Untersuchungslösung in einen außen geschwärzten 10 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach dem Abkühlen photometriert man bei 353 mμ gegen eine gleichbehandelte Probe dest. Wassers. — *Ausführung 2* (hier stört Sulfat). Man

[1] Analyt. Chemistry **28**, 2028 (1956). Indiana Univ., Bloomington, Ind. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **28**, 1043 (1956); vgl. diese Z. **155**, 377 (1957).
[3] Analyt. Chemistry **28**, 1834—1838 (1956). Univ. Baton Rouge, La. (USA).

löst 120 g gereinigtes Eisen(III)-perchlorat (s. oben) in einer Mischung aus 540 ml 60%iger Perchlorsäure und 460 ml dest. Wasser. 4,9 ml dieses Reagenses werden mit 5 ml der nicht mehr als 100 ppm Cl enthaltenden Probelösung in einem 10 ml-Meßkolben vermischt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Man photometriert bei 348 mμ unter Berücksichtigung der Temperatur. Die Temperaturkorrektion beträgt $(T_0 - T) \cdot E_T \cdot 0{,}013$ (T_0 ist die Temperatur bei der die Eichkurve aufgestellt wurde, T die Versuchstemperatur, und E_T die bei T °C gemessene Extinktion. Lichtausschluß ist bei der Ausführung 2 nicht notwendig.

K. Brodersen

Zum Nachweis geringer Mengen freien Broms benutzt M. Fujimoto[1] die Rotfärbung von Ionenaustauscherkörnern, die mit Schiffschem Reagens (fuchsinschwefliger Säure) beladen sind[2]. — *Schiffsches Reagens.* 1 ml 0,2%ige Fuchsinlösung wird mit 0,3 ml 6 n Salzsäure versetzt. Nach dem Verdünnen auf 5 ml fügt man unter Schütteln tropfenweise 30%ige Natriumhydrogensulfitlösung bis zur Entfärbung zu. Nun setzt man noch 0,1 ml 6 n Salzsäure zu und verdünnt auf 10 ml. — *Bromnachweis.* Man übergießt einige Körner des Kationenaustauschers Dowex 50W-X8-H mit Schiffschem Reagens, läßt 1 Std einwirken, gießt ab und wäscht 3mal mit je 3 Tr. Wasser aus. Hierauf fügt man einen Tropfen der Probelösung mit freiem Brom zu. Nach einigen Minuten färben sich die Harzkörner violett, wie man unter einer Tischlampe mit einer Lupe gut erkennen kann. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,62 μg Brom, die Grenzkonzentration $1:6{,}4 \cdot 10^4$. Um aus Bromiden Brom freizumachen, dient die in Abb. 1 gezeigte Mikroapparatur. In dem Mikrokolben *A* wird Bromid aus einer Probelösung in weniger als 20 sec durch Erwärmen mit einigen Tropfen eines Gemisches aus 1 Teil gesättigter Kaliumdichromatlösung und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure glatt oxydiert. Das Brom gelangt in das Gefäß *D*, in dem sich einige vorbereitete Harzkörner in einem Tropfen Wasser befinden. Der mit Brom beladene Wasserdampf soll nur langsam durch die Harzschicht hindurchgehen (etwa 1 Blase/sec). Nach dem Erwärmen muß Gefäß *D* schnell vom Kolben *A* entfernt werden, damit das Wasser nicht von den Harzkörnern in den Kolben *A* hineingezogen wird. Nach etwa 10 min beobachtet man die Färbung des Harzes. Im Probetropfen anwesendes Fluorid, Chlorid, Jodid, Thiocyanat, Sulfid oder Nitrit setzt die Empfindlichkeit des Bromnachweises beträchtlich herab.

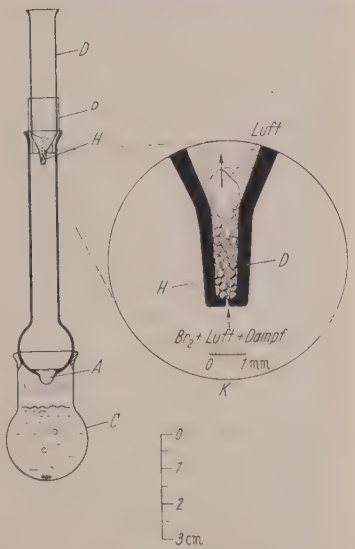


Abb. 1. Apparat zur Entwicklung und zum Nachweis von Brom nach Fujimoto. *A* Mikrokolben; *C* Mikrowasserbad; *D* Gefäß zur Absorption des Broms; *P* Vinylschlauch; *H* Harzkörner; *K* vergrößertes Bild des unteren Teiles von *D*

R. Klement

[1] Bull. chem. Soc. Japan **29**, 571–574 (1956). Univ. Tokyo (Japan).

[2] Vorhergehende Mitteilung von M. Fujimoto vgl. diese Z. **156**, 443 (1957).

Nachweis von Mangan. R. Vanossi[1] beschreibt in Zusammenhang mit seinen früheren ähnlichen Untersuchungen[2] den Nachweis von Mangan in zusammengesetzten anorganischen Analysenproben. Die Probe wird zunächst einem oxydierenden Säureaufschluß, dann einer HCl-HBr-Behandlung sowie einem Natriumhydroxyd-Natriumperoxyd-Aufschluß unterworfen. Nach der Extraktion der Edelmetalle wird Mangan mit Ammoniumhydroxyd und Brom gefällt. Dieser Niederschlag wird in Säure gelöst und der Nachweis wie folgt durchgeführt. Man fügt zu der Lösung (Säurekonzentration 1,5—2 m) 0,1 g Ammoniumpersulfat und erwärmt 1 min auf 80—90° C. Man gibt in der Wärme 1—2 Tropfen 0,2 m $AgNO_3$-Lösung zu. Es tritt die Permanganatfarbe auf, die auch colorimetriert werden kann. Die Nachweisempfindlichkeit beträgt 0,2—0,8 μg Mn in 2 ml Lösung.

Irmgard Pfitzer

Eisen. Nach L. Ginsburg, K. Millar und L. Gordon[3] lassen sich *50 bis 100 mg Eisen(III) von bis zu 100 mg Aluminium durch zweimalige Fällung aus homogener Lösung als Eisen(III)-perjodat* abtrennen. Bei einmaliger Fällung gelingt die Abtrennung von 10 mg Aluminium. Man arbeitet in salpetersaurer Lösung. Es stören Titan, Zirkonium, Hafnium, Zink und Kupfer(II), die ebenfalls als Perjodate gefällt werden. Bei Fällung aus schwefelsaurer Lösung dürfen nur 2 mg Aluminium auf 35 mg Eisen vorhanden sein. - *Ausführung.* Die 50—100 mg Eisen(III) enthaltende, 0,1 n salpetersaure Untersuchungslösung wird in einem 400 ml Becherglas mit 8 ml konz. Salpetersäure und 3 g Paraperjodsäure versetzt. Nach dem Verdünnen auf 100 ml fügt man 9,5 g Acetamid zu, verdünnt auf 150 ml, stellt auf p_H 0,8 ein und läßt $3^1/_2$ Std bei 95°C bedeckt stehen. Man filtriert durch einen Porzellanfiltertiegel (A 3), wäscht mit verdünnter Salpetersäure vom p_H-Wert 2,5, trocknet und verglüht bei 1000°C zu Fe_2O_3. K. Brodersen

Die oxydimetrische Bestimmung von Eisen(II) und Titan(III) gelingt nach M. Kiboku[4] mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösungen bei Gegenwart von Natriumtriphosphat ($Na_5P_3O_{10}$) oder Pyrophosphat ($Na_4P_2O_7$) gegen Kakothelin als Indicator. Eisen wird bei p_H 4,3—10,0, Titan entweder unter p_H 11,4 ($Na_5P_3O_{10}$) oder unter 9,8 ($Na_4P_2O_7$) quantitativ oxydiert. Liegen beide Elemente nebeneinander vor, so wird mit Schwefelsäure angesäuert und Ti allein mit $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung und in einer zweiten Probe bei p_H 4,3—10,0 die Summe von Fe und Ti ermittelt. Aus der Differenz ergibt sich der Gehalt an Eisen. G. Denk

Für einen spezifischen Nachweis des Kobalts, mit dem noch 0,1 μg Co erkannt werden kann, verwenden F. Feigl und D. Goldstein[5] das *p-Nitrophenylhydrazon des Diacetylmonoxims.* Die Grenzkonzentration beträgt 1:500000. — *Ausführung.* Man versetzt in einem Mikroreagensglas 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung mit 1 Tropfen konz. Ammoniaklösung und 2 Tropfen einer 0,1%igen alkoholischen Lösung des Reagenses. Je nach dem Kobaltgehalt der Lösung erhält man eine rosa bis violette Färbung. Zur *Herstellung des Reagenses* löst man 1 g Diacetylmonoxim in 10 ml Wasser und versetzt mit einer Lösung von 1,5 g p-Nitrophenylhydrazin in 100 ml heißem Wasser, man läßt 30 min auf dem Wasserbad stehen, kühlt und filtriert den gelben Niederschlag ab. Ausbeute 40%. K. Brodersen

---

[1] An. Asoc. quím. argent. **44**, 69—81 (1956).

[2] Vanossi, R.: vgl. diese Z. **157**, 117 (1957), wo weitere Literatur angegeben ist.

[3] Analyt. Chemistry **29**, 46—48 (1957). Univ., Syracuse 10, N. Y. (USA).

[4] Jap. Analyst **5**, 503—505 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Kinki (Japan).

[5] Analyst **81**, 709—710 (1956). Lab. d. Prod. Min. Rio de Janeiro (Brasilien).

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Braunkohlenteer. *Über Isolierung und Identifizierung polycyclischer Aromaten aus Braunkohlenteerpechen und den ihnen nahestehenden Roten Harzen* berichten W. Presting und K. Steinbach[1]. Eigentlicher Pechkörper und Rotharz sind Umwandlungsprodukte des Montanharzes, dessen Polyterpene und Terpenoide den Grundstoff der durch geeignete Methoden isolierbaren polycyclischen Aromaten bilden. Die Abtrennung hochschmelzender polycyclischer Aromaten aus Rotharzen gelingt gut, während die Isolierung aus Pechrückständen wesentlich schwieriger ist. Alle Maßnahmen, die Aromaten des eigentlichen Pechanteils sichtbar zu machen, laufen auf eine Entfernung der Schutzkolloide hinaus, die in höchst wirksamer Weise die Kristallisation speziell der höheren Aromaten verhindern und ihre Anwesenheit verschleiern. Das gelingt durch Selektivprozesse, Destillation, Chromatographie oder in sehr brutaler Weise durch Raffination mit Mineralsäuren. Durch selektive Lösungsmittel ist auch eine Abtrennung möglich. So gelingt der Nachweis von *Paraffinen* durch Herauslösen mit CCl_4, Behandeln der Lösung mit 96%iger Schwefelsäure und Bleicherden. Die Gewinnung von *Aromaten* führt man durch Weglösen der Begleitharze mit Isopropanol durch, wobei die kaum löslichen Aromaten zurückbleiben. Kombinationen aller Arbeitstechniken bei der Analyse von *Rotharzen* und von *Braunkohlenteerpech* werden an Beispielen und in Tabellen erläutert. Den Hauptanteil der von den Verfassern isolierten, kristallinen polycyclischen Aromaten bilden bei Rotharzen mit Sicherheit das Picen und seine Derivate. Sämtliche Braunkohlenteerpeche gestatten zwar auch die Isolierung von Picen, es kann jedoch nicht gesagt werden, ob dieser Stammaromat auch hier dominiert.

Zur Bestimmung von asphalt- und harzartigen Stoffen in Braunkohlenteeren und -teerprodukten hat R. Klimke[2] eine Schnellmethode ausgearbeitet. Der Teer wird in einem Gemisch aus Essigester und Cyclohexan gelöst und die erhaltene Lösung tropfenweise in das Fällungsmittel eingetragen. Unter diesen Bedingungen fallen die asphalt- und harzartigen Stoffe sofort aus und die Durchführung einer vollständigen quantitativen Bestimmung wird in einer erheblich kürzeren Zeit ermöglicht, als bei den bekannten Konventionsmethoden. *Arbeitsweise.* 3 g Teer werden in einem kleinen Becher auf dem Wasserbad verflüssigt. Der warme Teer wird mit 50 ml eines Gemisches aus Essigester und Cyclohexan (2 : 1) versetzt und unter Schütteln gelöst. (Manche Teere lösen sich nur langsam, wodurch ein nochmaliges kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad erforderlich wird.) Die erhaltene Teerlösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und tropfenweise in 80 ml n-Hexan eingetragen. Im Becher verbleibende Teerreste werden viermal mit je 5 ml n-Hexan unter Verwendung eines Gummiwischers von der Gefäßwand gelöst. Man läßt den Niederschlag 10 min absitzen. Er wird durch ein hartes Filter (⌀ 4,5 cm) abgesaugt und portionsweise mit insgesamt 100 ml n-Hexan, das auf 50° C erwärmt wurde, ausgewaschen. Der Filterkuchen wird zu Pulver zerrieben, mit dem gewogenen Filter auf ein kleines Uhrglas gebracht, 10 min bei 90° C getrocknet, im Exsiccator abgekühlt und gewogen. Nach Abzug des Filtergewichts erhält man den Wert A. Von diesem Wert wird noch das Benzolunlösliche (Feststoffe) B abgezogen. B wird

[1] Chem. Techn. 8, 649—658 (1956). Inst. org.-chem. Ind. Leipzig, Abt. Halle S.
[2] Chem. Techn. 8, 726—728 (1956). VEB Kombinat „Otto Grotewohl", Böhlen.

gemäß DIN 53663 ermittelt. A — B = asphalt- und harzartige Stoffe. — Die beschriebene Methode kann mit allen Braunkohlenteeren durchgeführt werden und liefert gut reproduzierbare Werte. K. Machner

Erdölprodukte. *Für die Kupferbestimmung in Benzin und anderen Petroleumprodukten* empfehlen D. M. Zall, R. E. McMichael und D. W. Fisher[1] das spektralphotometrische Verfahren mit Neocuproin (2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin). Man muß nicht extrahieren, es ist keine p_H-Korrektur nötig, und man photometriert direkt bei 450 mμ. Kleine Mengen an Sulfid, Mercaptanen, Butylzymat, Barium- und Natriumsulfonat stören. Bei dem letzten wird die Farbentwicklung nur verzögert, man photometriert erst nach 4 Std. Die Störung von Mercaptobenzthiazol kann durch einen großen Reagensüberschuß umgangen werden. — *Ausführung.* In einen 25 ml Meßkolben bringt man einen aliquoten Teil des zu untersuchenden Benzins, das man bei hohen Kupfergehalten mit Chloroform verdünnt hat. Man versetzt mit 10 ml der Reagenslösung (siehe unten), verdünnt zur Marke mit Chloroform und photometriert nach 30 min gegen eine gleiche Menge der Probe mit Chloroform auf 25 ml aufgefüllt bei 454 mμ mit Hilfe einer Eichkurve. — *Reagenslösung.* Man löst 1 g Neocuproin (2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin) und 1 g Hydrochinon in 1 Liter Isopropylalkohol. K. Brodersen

P. B. Gerhardt und G. V. Dyroff[2] teilen *eine Schnellmethode zur gleichzeitigen Bestimmung von Schwefel und Phosphor in Erdölprodukten* mit. Nach Verbrennung der mit Zinkoxyd gemischten Probe im Sauerstoffstrom bestimmt man den Phosphor im Rückstand photometrisch. Vergleichsanalysen zeigen, daß sich im Gegensatz zu anderen Methoden Phosphine mit gleicher Genauigkeit wie Phosphite und Phosphate analysieren lassen. Die Ergebnisse sind konstant um 4—5% zu niedrig. Nach Anbringen eines Korrekturfaktors (1,056) beträgt der mittlere Fehler der Einzelbestimmung etwa $\pm$ 0,02% für Phosphorgehalte $>$ 0,1% und $\pm$ 0,003% für Phosphorgehalte $<$ 0,1%. Schwefel entweicht als Dioxyd und wird in der Vorlage durch laufende Titration mit Jodatlösung bestimmt. Die Analyse beider Elemente läßt sich in 20 min durchführen. — *Ausführung.* Je nach Phosphor- bzw. Schwefelgehalt mischt und überschichtet man 20—150 mg der Probe im Platinschiffchen (etwa 25 × 5 × 5 mm) mit Zinkoxyd und verbrennt bei etwa 1320° C im Sauerstoffstrom (2 l/min). Man absorbiert das entstandene Schwefeldioxyd in einem mit Glasfritte versehenen Absorptionsgefäß (Abb. im Original), das mit 65 ml Salzsäure (30 ml konz. HCl/2 l), 2 ml Kaliumjodid-Stärkelösung (4,5 g Stärke + 7,5 g KJ/500 ml) und 1 Tropfen Jodatlösung (1,1125 g KJO_3/l werden 1 : 4 verdünnt, so daß 1 ml 0,1 mg Schwefel entspricht) beschickt ist. Man titriert während der Verbrennung laufend mit der Standardjodatlösung auf den blauen Farbumschlag. Das Schiffchen befindet sich zunächst in der kältesten Zone des Ofens und wird nach Aufhören der SO_2-Entwicklung in die heißere und schließlich heißeste Zone geschoben. — Zur Phosphorbestimmung gibt man nach beendeter Verbrennung Schiffchen samt Rückstand in einen 100 ml-, bei 125 ml graduierten Kjeldahl-Kolben und löst den Rückstand unter Kochen mit 12 ml Schwefelsäure 1 : 4. Die heiße Lösung versetzt man mit 10 ml Ammoniumvanadatlösung [2,5 g NH_4VO_3 werden in 500 ml heißem Wasser gelöst, mit 20 ml Salpetersäure (D 1,42) versetzt und auf 1 l aufgefüllt] und 10 ml Ammoniummolybdatlösung [50 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$/l, vor Gebrauch filtriert]. Schließlich füllt man auf 125 ml auf und photometriert. In Gegenwart von Barium zentrifugiert man vor der Messung. Der experimentell gefundene Phosphorgehalt ergibt, mit dem Faktor 1,056 multipliziert, den wahren Gehalt an Phosphor. K. Gassner

[1] Analyt. Chemistry **29**, 88—90 (1957). Nav. Eng. Exper. St., Annapolis, Md. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1725—1728 (1956). Esso-Res. Engng. Co., Linden, N. J.

Die analytische Untersuchung der leichten Kohlenwasserstoffe in Petroleum läßt sich nach einem Vorschlag von D. H. Lichtenfels, S. A. Fleck, F. H. Burow und N. D. Coggeshall[1] zuverlässig und schnell mit Hilfe der Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie[2] ausführen, wenn zwei chromatographische Säulen in Serie verwendet werden und die vorgeschaltete Säule nur die Adsorption der schweren Komponenten besorgt, so daß in der zweiten die gas-verteilungschromatographische Trennung der leichten Komponenten um so leichter gelingt. Es werden Säulen aus Kupferrohr (6 mm) verwendet, die mit Sil-O-Cel C-22 (40—80 mesh) gefüllt und mit 30% flüssiger Phase z. B. Octoil S (Di-2-äthylhexylsebacat) beladen sind. Die Schnittsäule ist 30 cm, die Trennsäule 210 cm lang. Bei Elution der leichten Komponenten wird die Schnittsäule durch eine zweite mit gleichem Druckgefälle ersetzt, die jedoch nicht mit Gemisch beladen wird. Nach Elution kann durch entsprechende Umschaltung auch die Schnittsäule eluiert werden. Das Trägergas durchströmt dann die Schnittsäule als letzte Säule, bevor es ausströmen kann. Im übrigen wird nach dem Verfahren von James und Martin gearbeitet, wobei die Wärmeleitfähigkeit als Indicator dient. Zur quantitativen Analyse werden Leitsubstanzen in bekannter Menge zugegeben, z. B. Äther. Werden die Versuchsbedingungen und die Probemengen konstant gehalten, dann sind auch quantitative Analysen ohne Leitsubstanz zuverlässig möglich. Analysen eines Gemischs aus *Propan*, *Isobutan*, *n-Butan*, *Isopentan*, *n-Pentan* und *Hexan* nach dieser Methode und durch Destillation und Massenspektrometrie zeigen vorzügliche Übereinstimmung. Die Chromatographie ist jedoch sehr viel schneller ausführbar (30—45 min).

K. Cruse

Die UV-Analyse von Aromatentypen in Schmierölfraktionen erfordert Absorptionsmessungen unterhalb 200 mμ. Auch für andere Probleme ist der Spektralbereich von 190—200 mμ interessant. Um dieses Gebiet apparativ bequem zugänglich zu machen, haben L. W. Taylor und L. C. Jones jr.[3] ein handelsübliches Spektralphotometer (Beckman-DU) für Absorptionsmessungen bis zu 192 mμ umgebaut. Das mit der Wellenlängenspindel des Instruments überstreichbare Intervall wurde zunächst durch Neigung des Kollimatorspiegels für kurze Wellenlängen erweitert, dann das Instrument am Quecksilberspektrum neu geeicht (± 0,1 mμ) und mit einer neuen Skala versehen. Das nutzbare Intervall ist aus Intensitätsgründen dadurch begrenzt, daß der Streulichtanteil zum kurzwelligen Ende stark zunimmt. Mehrere Maßnahmen gestatteten, diesen bei 192 mμ unter 5% zu halten. — Insbesondere war es erforderlich, absorbierendes Fenster- und Linsenmaterial aus dem Strahlengang zu entfernen; es wurde daher eine Wasserstofflampe nach Allen-Nester[4] und ein Sekundärelektronenvervielfacher EMJ 6255 mit Ultrasilfenstern benutzt. Die Linsen am Spalt wurden entfernt und das ganze Instrument mit Stickstoff gespült, um die Sauerstoff- und Quarzabsorptionsbanden zu vermeiden. Als Küvetten wurden Zellen mit Schichtdicken unter 0,5 mm benutzt, als Fenstermaterial Ultrasil, das gute Durchlässigkeit besitzt und nicht fluoresciert. Die Leistungsfähigkeit des Instrumentes wurde durch Vergleich mit Spektren von Aromaten und Olefinen geprüft, die an Vakuumspektrometern aufgenommen waren. Die Übereinstimmung war befriedigend. Auch das Beersche Gesetz wurde nach Streulichtkorrektur gut erfüllt.

H. Specker

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1376—1379 (1956). Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, Pa. (USA).

[2] Lichtenfels, D. H., S. A. Fleck und F. H. Burow: Analyt. Chemistry **27**, 1510 (1955); vgl. diese Z. **152**, 442 (1956).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1706—1709 (1956). Shell Oil Co., Wood River, Ill. (USA).

[4] Allen, A. J., u. R. G. Franklin: J. opt. Soc. America **29**, 453 (1939).

M. B. Epstein, Ch. B. Willingham, B. J. Mair und F. D. Rossini[1] fanden *7 Kohlenwasserstoffe* in der Petroleumfraktion von 126—132° C, die 0,68 Vol% des angewandten Rohpetroleums betrug. Die Stoffe wurden durch fraktionierte und azeotrope Destillation oder durch Adsorption an Kieselgel angereichert und mit Hilfe der Ultrarot- oder Massenspektrographie identifiziert. Es handelt sich um folgende Verbindungen, deren relativer Anteil an der Fraktion angegeben ist: *Äthylcyclohexan* 53; *1-trans-2-cis-3-trans-4-Tetramethylcyclopentan* 16; *1-cis-2-Di-methylcyclohexan* 9; *n-Propylcyclopentan* 9; *2,3, 5-Trimethylhexan* 5; *Isopropylcyclopentan* 2; *1-Methyl-cis-2-äthylcyclopentan* 6. Eva Neuhaus

Die Bestimmung gesättigter Kohlenwasserstoffe in schweren Petroleumfraktionen hat H. E. Lumpkin[2] beschrieben. Bei dem Verfahren handelt es sich um die Gruppenanalyse von Paraffinen, nichtkondensierten Naphthenen und kondensierten Naphthenen mit 2, 3, 4, 5 und 6 Ringen je Molekül im Massenbereich bis zu m/e = 500. Die zur Berechnung notwendigen Matrizen sind in der Arbeit angegeben. Bei Verwendung einer Rechenmaschine kann eine derartige Analyse von *Heizöl* oder *Schmieröl* in 40 min ausgeführt werden. J. Rasch

Schmieröl, das durch Flüssigkeitsextraktion vorgereinigt war und bei etwa 91,1 bis 279,4° C siedete, untersuchten F. W. Melpolder, R. A. Brown, T. A. Washall, W. Doherty und C. E. Headington[3]. Nach zweimaliger Molekulardestillation über je 20 Stufen wurde das Öl vom Kp 200,6—212,2° C an Kieselgur chromatographiert und mit Cyclohexan daraus die gesättigten Kohlenwasserstoffe eluiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erfolgte eine dreimalige thermische Diffusion, wie sie von A. L. Jones und E. C. Milberger[4] beschrieben wird. Von den 43 Endfraktionen wurden Viskosität, Dichte, Brechungsindex und Fließpunkt bestimmt. Ermittlung der durchschnittlichen Anzahl von Ringen je Molekül nach der n-d-M-Methode (Brechungsindex, Dichte, Mol.-Gew.) von van Nes und van Westen[5] — das durchschnittliche Mol.-Gew. wurde aus dem Massenspektrum berechnet — und nach dem Verhältnis C/H. Weitere Analyse der Fraktionen erfolgte eingehend durch das Massenspektrum, ferner durch UV- und UR-Spektrum. Die Fraktionen 1—34 enthielten im wesentlichen Isoparaffine und Cycloparaffin mit 1—6 Ringen, im Durchschnitt 2 Ringe je Molekül. Sie sind für die günstigen Eigenschaften des Öls wie gute Viskosität und geeigneten Fließpunkt maßgebend. Viskosität und Fließpunkt steigen mit zunehmender Anzahl der Ringe. Die Fraktionen 35—43 enthielten 3—10 Ringe, im Durchschnitt 5 Ringe je Molekül. Besonders eingehend wurde die Fraktion 43 untersucht, bei der es sich um ein Polycycloparaffin von mindestens 4 und höchstens 11 Ringen handelt. Eva Neuhaus

Zur Rauchpunktbestimmung brennbarer Flüssigkeiten untersuchten F. W. Rakowski und R. A. Hunt jr.[6] systematisch Einflüsse apparativer Natur. Unter Rauchpunkt versteht man die Höhe der längsten Flamme, die in einer genormten Lampe ohne Rauchentwicklung erzeugt werden kann. Er ist ein Maß für die Brenneigenschaft von z. B. Heizöl oder Düsentreibstoffen. Die vom *Institute of Petroleum*,

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1924—1927 (1956). Carnegie Inst. of Technology, Pittsburgh 13, Pa. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1946—1948 (1956). Humble Oil and Refining Co., Baytown. Tex. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1936—1945 (1956). The Atlantic Refining, Co., Philadelphia, Pa. (USA).

[4] Ind. Engng. Chem. **45**, 2689 (1953).

[5] Aspects of the Constitution of Mineral Oils. Elzevier, (Amsterdam) 1951.

[6] Analyt. Chemistry **28**, 1583—1586 (1956). Standard Oil Co. (Indiana), Whiting, Ind. (USA).

London[1], eingeführte Standardlampe haben Verff. in allen Teilen geändert und eine neue, den Versuchsergebnissen entsprechend konstruierte Lampe beschrieben. Dochtdurchmesser, Kaminhöhe, Durchmesser der Lampe usw. beeinflussen den Rauchpunkt und sind bei der neuen „Indiana"-Lampe so dimensioniert, daß zwischen einzelnen Brennstoffen maximale Unterschiede zutage treten. Die neue Lampe unterscheidet im Gegensatz zur alten auch zwischen Flüssigkeiten von hohem Rauchpunkt. Die Reproduzierbarkeit ist gut. Rauchpunktsbestimmungen, von verschiedenen Personen an verschiedenen Lampen ausgeführt, stimmen innerhalb 2 mm überein. Eine detaillierte Arbeitsvorschrift zur Rauchpunktsbestimmung gibt R. A. Hunt[2]. Über einen Feintrieb regelt man die freie Dochtlänge und damit die Flammenhöhe. Man stellt auf eine rauchlose Flamme ein und läßt zur Gleichgewichtseinstellung 10 min brennen. Nun dreht man auf und verlängert die Flamme bis zur Rauchentwicklung. Schließlich verkleinert man wieder, bis das Rauchschwänzchen gerade verschwindet und notiert diese Flammenhöhe als Rauchpunkt. Die genauen Abmessungen sowie eine Abbildung der neuen „Indiana"-Lampe enthält die Originalarbeit. K. Gassner

Zur Bestimmung des Gesamtschwefels in pflanzlichen Substanzen eignet sich nach Mitteilung von K. Scharrer und H. Munk[3] die konduktometrische Titration der bei der nassen Veraschung entstandenen Schwefelsäure. Zur Beseitigung der störenden Fremdionen fällt man zunächst als Bleisulfat, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und titriert dann mit Bariumacetatlösung. — *Ausführung.* 1 g lufttrockene pflanzliche Substanz wird mit 40 ml Salpetersäure (D 1,4) und 5 ml Perchlorsäure (D 1,54) etwa 45 min auf dem Sandbad langsam erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 30 ml absol. Äthanol, setzt 10 ml 20%ige Bleiacetatlösung zu, läßt einige Zeit stehen, filtriert und wäscht mit 20%igem Äthanol nach, bis im Filtrat kein Blei mehr nachweisbar ist. Filter mit Niederschlag schüttelt man im 100 ml-Weithalsmeßkolben mit 50 ml gesättigter Schwefelwasserstofflösung kurz durch, verkocht den überschüssigen Schwefelwasserstoff, füllt zur Marke auf, filtriert und entnimmt 80 ml der klaren Lösung für die wie üblich durchgeführte konduktometrische Titration mit 2,56%iger Bariumacetatlösung. Nach den mitgeteilten Analysenergebnissen betragen die relativen Bestimmungsfehler — 3,0 bis + 1,8% bei Anwesenheit von etwa 2—9 mg S/g Probe. Eva Neuhaus

Papierelektrophoretische Untersuchung der löslichen Proteide grüner Blätter. W. Kanngiesser[4] hat die Papierelektrophorese druckdialytisch konzentrierter[5] Homogenisate aus Tabakblättern zur Differenzierung der Konzentrate herangezogen und hierfür die Veränderung des Pherogramms mit dem p_H-Wert der verwendeten Pufferlösung untersucht. Nach 12stündiger Dialyse gegen die gewünschte Pufferlösung (0,05 m Kaliumascorbinat-Kaliumsulfit-Kaliumacetat-Lösung mit r_h = 17, mit dem halben Volumen Glycerin versetzt und an der Glaselektrode auf den p_H-Wert eingestellt) wird 3 Std mit 16 V/cm elektrolysiert (Mikroelektrophorese nach Antweiler) und in üblicher Weise mit Amidoschwarz angefärbt. Die Hauptkomponente der Lösungen erfährt Umladung beim isoelektrischen Punkt zwischen p_H 4,8 und 5,0. In stärker saurer Lösung erfolgt fast ausschließlich kathodische, in basischerer

[1] Standard Methods for Testing Petroleum and Its Products, S. 434, 1955.

[2] Ind. Engng. Chem. **45**, 602 (1953).

[3] Z. Tierernähr. Futtermittelkunde **11**, 305—308 (1956). Univ. Gießen.

[4] Naturwissenschaften **43**, 470—471 (1956). Bayer. Landesanstalt f. Pflanzenschutz, München-Nymphenburg.

[5] W. Kanngiesser: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **302**, 151 (1955).

Lösung anodische Wanderung. Die irreversible Ausflockung der Proteide unterhalb des p_H-Wertes 4,8 ist deutlich erkennbar. Am isoelektrischen Punkt werden 6 verschiedene Zonen erkennbar, bei p_H 2,5 deren zwei. K. Cruse

Zur Bestimmung des Stärkegehalts stärkehaltiger Stoffe mittels amperometrischer Titration verwenden J. Holló und J. Szejtli[1] eigentlich die Dead-stop-Methode, da an *zwei* polarisierbaren Platinelektroden titriert wird, an denen 20 bis 40 mV anliegen. Grundsätzlich ist die Methode auf der Jodabsorption der Amylose aufgebaut, so daß die folgende *Vorschrift* angewendet wird: In der von L. Coton u. Mitarb.[2] beschriebenen, mit Schliff verschlossenen Apparatur wird eine 4—6 mg Amylose entsprechende Probemenge mit etwa 20 ml Wasser verrührt, zum Sieden gebracht, mit 25 ml Wasser weiter verdünnt und 5—10 min im Sieden gehalten. Die aufgeschlossene Stärke wird in saurer Lösung (5 ml Salzsäure je 50 ml) mit frischer 0,01 n Jodlösung titriert. Unter starkem Rühren (1240 U/min) werden hierzu 0,2 ml Maßlösung je Minute zugesetzt und jedesmal die Galvanometereinstellungen abgelesen. Die Hydrolyse in alkalischer Lösung ist möglichst zu vermeiden, da die Jodadsorption sonst erheblich sinkt. Die in 25 min ausführbare Bestimmung ist bei Vergleich mit der Blindprobe auf $\pm$ 1% genau, auch stören reduktionsfähige Kohlenhydrate nicht. Wachshaltige Stärkesorten liefern Fehlresultate. K. Cruse

Schnellverfahren zur Bestimmung der Pentosane in Holz. Nach einer ausführlichen Übersicht über die Schwierigkeiten des Bestimmungsverfahrens (94 Literaturhinweise) beschreibt K. Kürschner[3] das von ihm ausgearbeitete Verfahren, das auf der Hydrolyse der Pentosane und Dehydratation der Pentosen nach Tollens beruht; hierbei wird das entwickelte Furfurol mit Phloroglucin oder noch besser mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DPhH) gefällt. — *Ausführung.* Ein einfacher 100 ml-Destillationskolben wird mit dem Prüfgemisch (z. B. 25 mg Xylose), 50 ml reiner 12%iger Salzsäure und 3 g NH_4Cl gefüllt. Man rührt um, setzt den Kolben in ein Glycerinbad (160° C) und verbindet ihn mit einer CO_2-Stahlflasche. Ein Zuflußmeßgerät mit Hahn, enthaltend 100 ml 12%ige Salzsäure, wird mit dem Kolben verbunden (der Zuflußdruck soll jenen des durchgeleiteten CO_2 übersteigen); ein Tropfenzähler wird zwischengeschaltet. Ein Auffangkolben (300 ml) wird mit 20 ml DPhH-Lösung in 12%iger Salzsäure (4 g im Liter) (2facher Überschuß, 33 mg DPhH je 25 mg Xylose) und 3 g NaCl beschickt. Die Destillationsdauer beträgt 45 min, der Salzsäurezufluß 2 ml/min bei 5—10 Blasen CO_2/sec. Nach 45 min darf eine Destillatprobe mit Anilinacetat keine Rotfärbung mehr geben. Dann wird das Absorptionsgefäß mit dem orangefarbigen Furfurol-DPhH auf 5 min in ein siedendes Wasserbad getaucht (der Inhalt darf nicht kochen), gekühlt und durch einen Jenaer Glastrichter 3G4 filtriert. Man wäscht mit kaltem dest. Wasser, das den Niederschlag praktisch nicht löst; in den 150 ml des Destillats lösen sich jedoch 2,1 g des Furfurol-DPhH. Im Mittel von 16 Versuchen werden aus 25 mg *D-Xylose* 43,6 mg Niederschlag enthalten, dazu addiert 2,1 mg ergeben fast genau den theoretischen Wert 45,6 mg Furfurol-DPhH. Bei Versuchen mit *D-Arabinose* wurden optimal 44,0 mg Furfurol-DPhH erhalten (theoretische Menge), im Mittel von 5 der besten Versuche jedoch 97% der theoretischen Menge (3% gehen durch Zersetzung verloren). Die Furfurolbildung erfolgt bei D-Arabinose langsamer, so daß die Destillation auf 1½ Std auszudehnen ist. Nach demselben Verfahren werden Tannensägespäne und Rohrzucker analysiert. — Außerdem wurde die Fällung des Furfurols

[1] Stärke **8**, 123—126 (1956). Techn. Univ. Budapest (Ungarn).

[2] J. Sci. Food. Agric. **6**, 660 (1955).

[3] Ž. prikl. Chim. **29**, 1209—1223 (1956) [Russisch]. Inst. f. Holzforschung, Akad. Wiss., Bratislava (ČSR).

mit Phloroglucin geprüft, wobei in den Absorptionskolben 20 ml 1%iger Phloroglucinlösung eingefüllt wurden, doch dauerten hier Destillation, Fällung und Waschen 3 + 16 + 4 Std, während das DPhH-Verfahren 45 min, 1 + 3 und 2 Std erforderten. In beiden Fällen wurde die Furfurol-(Pentosan-)menge aus dem Gewicht des Niederschlags berechnet. Eine gewisse hydrolytische Zersetzung des Furfurols während der Destillation wird zur Erklärung der geringen Verluste angenommen.

A. v. Wilpert

Über die Bestimmung der Hemicellulose in Pflanzen geben K. T. Williams und A. Bevenue[1] an Hand einer umfangreichen Literaturübersicht ein anschauliches Bild von den bisherigen Erfolgen der Identifizierung und Abtrennung der Hemicellulose von den übrigen Pflanzenstoffen, wie Lignin, Pektin, Stärke, Eiweiß, Cellulose und wasserlöslichen Polysacchariden, und weisen auf die Schwierigkeiten hin, die einer quantitativen Isolierung der Hemicellulose in völlig reiner Form immer noch entgegenstehen.

F. Neumann

Die Identifizierung natürlicher Tanninextrakte läßt sich nach L. W. Haddaway[2] durch eine einfache papierchromatographische Technik bewerkstelligen. Der in 10%iger Natriumsulfitlösung weitgehend gelöste Tanninextrakt wird zunächst mit einem Gemisch von Äther, Aceton und n-Butylalkohol im Reagensglas extrahiert. Darauf läßt man in einer Art Rundfiltertechnik die gesamte organische Phase von einem Streifen gewöhnlichen reinen, weißen Löschpapiers aufsaugen. Organische Lösung, sowie verschiedene Zonen des Papiers ergeben, bei Betrachtung im UV-Licht, spezifische, für jeden Tanninextrakt charakteristische Färbungen. Eine ausführliche Zusammenstellung der Färbungen des Extraktes sowie der Papierzonen von 18 verschiedenen natürlichen Tanninextrakten enthält die Originalarbeit, wobei die Beschreibung der Färbungen mit Worten allerdings unvollkommen ist. Andererseits sind Vergleichschromatogramme, mit Löschpapier von harter Oberfläche ausgeführt, monatelang haltbar. — *Ausführung.* Man füllt Reagensgläser (16×150mm) bis 6 cm unterhalb des Randes mit 10%iger Natriumsulfitlösung, gibt 0,15 g getrockneten, pulverisierten Tanninextrakt zu und schüttelt kräftig bis zum maximalen Lösen. Nach Absetzen des Schaumes gibt man 2 ml Äther (vorzeitiger Ätherzusatz begünstigt das Zusammenfallen des Schaums), 3 ml n-Butanol und 3 ml Aceton zu und mischt nach jedem Zusatz vorsichtig durch mehrmaliges Umdrehen des Reagensglases. Bilden sich Emulsionen, so zentrifugiert man. Die Farbe der organischen Phase wird im UV-Licht beobachtet und mit der Tabelle (Orig.) oder bekannten Substanzen verglichen. Ist die organische Schicht frei von Emulsionen oder „Häuten", so bedeckt man das Reagensglas mit einem viereckigen, 7,5×7,5 cm großen, etwa 0,5 mm starken, reinen, weißen Löschpapiers, aus dem von einer Ecke zur Mitte ein 0,5 cm breiter, 5 cm langer Streifen ausgeschnitten ist. Diese „Zunge" soll in die organische Phase eintauchen, ohne Glas oder Wasser zu berühren, und gerade über der wäßrigen Schicht enden. Man entwickelt das Chromatogramm, bis der Flüssigkeitsspiegel der organischen Phase unter die Spitze der „Zunge" gesunken ist. Das luftgetrocknete Papier zeigt im UV-Licht längs der Laufrichtung des Lösungsmittels für jeden Tanninextrakt charakteristisch gefärbte Zonen.

K. Gassner

Die papierchromatographische Untersuchung der synthetischen Gerbstoffe ist nach Versuchen von Gy. Vágó und I. Malovecz[3] am besten mit der Ruttersehen Ringmethode ausführbar. Als Lösungsmittel dient eine Mischung aus Butanol-Eis-

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 901–918 (1956). Dptm. Agric., Albany, Calif. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1624—1625 (1956). U.S. Customs Lab., Baltimore, Md.

[3] Acta chim. Acad. Sci. hung. **10**, 169—178 (1956). Forsch.-Inst. Lederind., Budapest.

essig-Wasser (4:1:5). Die Entwicklung der bei 105° C getrockneten Chromatogramme mit Eisen(III)-salzen ist erfolglos, mit diazotierter Sulfanilsäure nicht befriedigend. Besprühen mit Echtsalzlösungen und Dämpfen mit Ammoniak, gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung mit Eisen(III)-, Aluminium- oder Chromsalzen ist nicht verläßlich. Die mit Ursolfarbstoffen erhaltenen Ringe sind wenig lichtbeständig. Gute Ergebnisse können mit Diäthyl-p-phenylendiamin, p-Aminodiphenylamin, p-p′-Diaminodiphenylamin und Variaminbase erzielt werden, da diese die einzelnen phenolischen Komponenten der Gerbstoffe charakteristisch färben. Mit diesen Verbindungen geben auch Hilfsstoffe auf Naphtalinbasis scharf abgegrenzte Ringe. Die Anordnung der Ringe ist durch die Hydrophilie der Gerbstoffkomponenten bestimmt. Die Grundphenole und die unsulfonierten Novolake bilden die äußersten Ringe, die geringsten R_f-Werte weisen die hydrophilen Komponenten auf, was auch eine Folge der geringen Löslichkeit in der organischen Phase und Binden durch Nebenvalenzkräfte an die hydratisierte Cellulose ist. Mischungen von Sulfonsäuren geben mehrere Ringe, aus welchen auf den Sulfonierungsgrad, sogar auf die Sulfonierungstemperatur geschlossen werden kann. Die Methode ist zum Feststellen der Identität von Gerbstoffen verschiedener Herkunft und zum Nachweis sogar geringer Mengen synthetischer Gerbstoffe geeignet. J. Plank

Die Bestimmung von freiem und gebundenem Inosit in keimendem Hafer beschreiben A. Darbre und F. W. Norris[1]. Die Bestimmung von Inosit wurde auf mikrobiologischem Wege vorgenommen unter Verwendung von Schizosaccharomyces pombe als Testorganismus nach dem Verfahren von B. E. Northam und F. W. Norris[2] in der Modifikation von F. W. Norris und A. Darbre[3]. Bei der Bestimmung des Gesamtinosits erwies sich die Hydrolyse mit Salzsäure als am besten geeignet. Dazu wurden 200 mg des zu untersuchenden Materials mit 2 ml n Salzsäure im Bombenrohr auf 123° C erhitzt. Nach 48 Std wurden maximale Werte erhalten. Bei höheren Konzentrationen an Salzsäure ist die Hydrolyse früher beendet (30 Std mit 2 n, 18 Std mit 4 n, 12 Std mit 5 n Salzsäure). Unter diesen Bedingungen bleibt Inosit stabil. Die Verwendung von n Salzsäure hat jedoch den Vorteil, daß die durch Neutralisation entstehende Salzkonzentration das Wachstum nicht beeinträchtigt. Nach dem Aufschluß wird mit Natronlauge auf p_H 4,8 eingestellt. — Zur Ermittlung des freien Inosits wird 1 g der Probe mit 10 ml 0,04 n Salzsäure homogenisiert in einem Homogenisator nach V. R. Potter und C. A. Elvehjem[4]. Die Mischung wird quantitativ unter Nachwaschen in ein 50 ml-Zentrifugenglas übergeführt. Nach 10minütigem Stehen wird zentrifugiert, der Rückstand viermal gewaschen. Die vereinigten Extrakte werden auf p_H 4,8 gebracht und im Autoklaven auf 123° C erhitzt. Der gebildete Niederschlag wird durch Zentrifugieren entfernt und mehrmals gewaschen. — Bei der Freisetzung von Inosit durch zugeführte Phytase ist die Einhaltung des optimalen p_H-Wertes von 5,4 wichtig. Dazu wird 1 g der Probe mit 10 ml 0,04 n Salzsäure homogenisiert und wenigstens 10 min stehen gelassen. Das Homogenat wird dann in einem Meßkolben nach Zugabe von 4 ml 0,2 n Acetatpuffer von p_H 5,4 und 0,025 g Phytase auf 100 ml aufgefüllt. Die Mischung wird unter einer dünnen Schicht Toluol bei 37 bis 39° C bebrütet. Etwa 7 ml werden dann entnommen und zentrifugiert; 5 ml der überstehenden Flüssigkeit werden auf p_H 4,8 eingestellt und wie bei der Bestimmung des freien Inosits weiter behandelt. — Für die Bestimmung des lipoidgebundenen

[1] Biochemic. J. **64**, 441—446 (1956). Univ. Birmingham und Kings College, Univ. London.

[2] J. gen. Microbiol. **7**, 245 (1952).

[3] Analyst **81**, 394 (1956).

[4] J. biol. Chemistry **201**, 609 (1953).

Inosits erweist sich folgendes Vorgehen als zweckmäßig: Die Lipoide werden entweder durch Behandlung mit 95%igem Äthanol und anschließende Extraktion mit Äthanol-Äther (3 : 1) gewonnen oder durch Extraktion mit Petroläther (Kp 40—60° C). Die Hydrolyse der Lipoidextrakte wird in einem Glasrohr bei 123° C mit 5 ml 4 n Salzsäure (40 Std) vorgenommen. Das saure Hydrolysat wird in einen 50 ml Scheidetrichter übergeführt und dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die wäßrige Schicht wird zur Entfernung der Säure im Vakuum eingeengt, der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, auf p_H 4,8 eingestellt, filtriert und für die weitere Bestimmung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. L. Acker

Eine mikrobiologische Methode der Nitratbestimmung teilen G. B. Garner, J. S. Baumstark, M. E. Muhrer und W. H. Pfander[1] mit. Die Methode beruht auf der Nitratreduktasewirkung eines Mikroorganismus aus dem Schafmagen. Reinkulturen können als „Organism ATCC No. 12480" bei American Type Culture Collection, 2029 M St., N. W., Washington, D.C., bezogen werden. Das entstandene Nitrit wird mit N(1-Naphthyl)-äthylendiaminsulfanilsäure photometrisch bestimmt. Das Verfahren eignet sich zur *Nitratbestimmung in Futter, Silage, Heu und Harn;* häufig andere Methoden störende Begleitstoffe beeinflussen die Resultate nicht. Nitrit wird mitbestimmt. 2—20 μg Kaliumnitrat lassen sich auf $\pm$ 0,12 μg genau bestimmen. Die ziemlich umfangreichen, eingehenden methodischen Angaben einschließlich der Züchtung der Mikroorganismen mögen im Original eingesehen werden.

E. Müller, Würzburg

Untersuchung von plastischen Massen. L. Fanica[2] gibt eine Übersicht über die derzeit zur Verfügung stehenden chemischen und physikalischen Methoden (28 Literaturzitate). F. Neumann

Gummi. *Die Bestimmung phenolischer Antioxydantien in Gummi* durch UV-Photometrie gelingt nach C. W. Wadelin[3], falls man die Messung in neutraler und in alkalischer alkoholischer Lösung durchführt. Im Gegensatz zu anderen, mit Alkohol aus Gummi ebenfalls extrahierbaren Substanzen absorbieren phenolische Antioxydantien in alkalischer Lösung bedeutend stärker als in neutralem Milieu, wobei gleichzeitig eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach größeren Wellenlängen eintritt. Da die Absorption der Begleitsubstanzen in neutraler Lösung mit zunehmender Wellenlänge abnimmt, wählt man eine geeignete Wellenlänge — bei welcher vor und nach Laugenzusatz größte Absorptionsdifferenz herrscht — in der Nähe des Absorptionsmaximums. Diese Differenz entspricht dem vorhandenen phenolischen Antioxydans. Bei dessen qualitativer Kenntnis eicht man mit bekannten Mengen dieser Substanz, wobei nach Möglichkeit die zur Eichung sowie zur Gummifabrikation verwendete Substanz einer Charge entstammen sollen. Die Methode läßt sich mit Erfolg auf die Analyse von Wingstay S (alkyliertes Phenol), auf 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol und Methylen-bis-2,2'-(6-tert.-Butyl-4-methylphenol) anwenden. — *Ausführung.* Zur Bestimmung in Gummi extrahiert man 6 g Probe (1 × 5 cm große und 0,50 mm starke Streifen) mit absolutem Äthylalkohol 60 min unter Rückfluß. (Zusammenkleben der Streifen vermeidet man durch allmähliches Eintragen der Streifen in den Alkohol.) Man gießt das Lösungsmittel ab, extrahiert erneut mit 100 ml absol. Äthanol, dekantiert, wäscht dreimal mit 10 ml absol. Äthanol nach und vereinigt Extrakte und Waschflüssigkeit in einem 250 ml-Meßkolben. Schließlich füllt man mit absol. Äthanol auf, gibt je 5,0 ml

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1589—1591 (1956). Univ. of Missouri, Columbia, Mo.

[2] Chim. analytique **38**, 353—361 (1956).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1530—1531 (1956). Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, Ohio (USA).

dieser Lösung in 50 ml-Meßkolben, versetzt einen davon mit 5 ml farbloser 1 n Kaliumhydroxydlösung in absol. Alkohol und füllt beide mit absol. Äthanol auf. Schließlich photometriert man z. B. im Falle von Wingstay S bei 301 mμ. Die Bestimmung versagt unter Umständen bei ölhaltigen Polymerisaten wegen der hohen UV-Absorption neutraler Lösungen.

J. W. H. Zijp[1] teilt in einer weiteren Arbeit[2] papierchromatographische Trennmöglichkeiten *zum Nachweis von phenolischen und aminosubstituierten Antioxydantien in Gummi* mit. Antioxydantien mit primären oder sekundären Aminogruppen sind gewöhnlich schwer wasserlöslich. Das früher mitgeteilte Prinzip[2]. durch Kuppeln mit diazotierten Arylaminsulfonsäuren zu besser wasserlöslichen und daher chromatographisch trennbaren Derivaten zu gelangen, läßt sich zwar auf Phenyl-β-naphthylamin (P.B.N.) sowie Phenyl-α-naphthylamin (P.A.N.) mit Erfolg anwenden. Die R_f-Werte dieser Produkte nehmen in wassergesättigtem Phenol als Lösungsmittel dabei mit steigender Wasserlöslichkeit bzw. steigenden Sulfonsäureresten ab. Obwohl zur Unterscheidung von P.A.N. und P.B.N. die blaue bzw. rote Farbe der nach Diazotieren und Kuppeln mit Arylaminsulfonsäuren erhaltenen Derivate dienen kann, ist eine Trennung auf Grund verschiedener R_f-Werte nicht möglich. Ein allgemeiner anwendbares Verfahren stellt jedoch die Trennung auf acetyliertem Papier dar. Käufliches Acetylpapier (Schl. & Sch.) gibt nach Angaben des Verf. zwar gute Trennungen, aber unreproduzierbare R_f-Werte. Aus diesem Grund verwendet der Verf. aus Whatman 1-Papier selbst hergestelltes Acetylpapier. Antioxydantien mit Aminogruppen trennt man aufsteigend mit 96%igem Äthylalkohol-Benzol (1 : 1), als Sprühreagens dient eine 4%ige Lösung von Benzoylperoxyd in Benzol. Zur Bestimmung in Gummi extrahiert man 5 g der fein zerkleinerten Probe 8 Std heiß im Soxhletapparat mit Aceton, dampft den Extrakt ein, löst in 5 ml 96%igem Äthylalkohol und kocht auf. Nach dem Abkühlen filtriert man, engt auf ein kleines Volumen ein und chromatographiert. Folgende Substanzen sind identifiziert worden: 1. *Phenyl-α-naphthylamin* (Handelsname Neozone A, Nonox A, Alterungsschutzmittel P.A.N.), Farbe des Fleckes hellgelb, Nachweisgrenze 10 μg, R_f 0,64; 2. *Phenyl-β-naphthylamin* (Neozone D, Nonox D, Alterungsschutzmittel P.B.N.), blaugrau, 20 μg, R_f 0,64; 3. *Diphenyl-p-phenylendiamin* (J.Z.F.), gelborange, 2 μg, R_f 0,56; 4. *Phenyl-cyclohexyl-p-phenylendiamin* (Alterungsschutzmittel 4010), gelb, 10 μg, R_f 0,73; 5. *Di-β-naphthyl-p-phenylendiamin* (Agerite White, Santowhite C. I., Nonox C. I., Alterungsschutzmittel D.N.P., Antioxydant 123), rosa, 5 μg, R_f 0,55 unter Schwanzbildung (S); 6. *p-Isopropoxydiphenylamin* (in Agerite Hipar [Mischung von 2, 3, 6]) gelbbraun, R_f 0,73; 7. *p,p'-Dimethoxydiphenylamin* (in Thermoflex A [Mischung von 2, 3, 7]), braunrosa, R_f 0,68; 8. *p-(p-Tolylsulfonylamino)-diphenylamin* (Aranox), braunrot, 5 μg, R_f 0,65; 9. *p-(p-Tolylsulfonylamino)-phenyl-p-tolylamin*, (M.U.F.), rot, 5 μg, R_f 0,65; 10. *Mono- und Diheptyldiphenylamin* (Agerite Stalite), grün, R_f 0,81, 0,91; 11. *2,4-Diaminodiphenylmethan* (Oxynone), braun, 10 μg, R_f 0,38; 12. *p,p'-Diaminodiphenylmethan* (Tonox), rotbraun, 40 μg, R_f 0,50; 13. *Diphenyläthylendiamin* (Stabilite), rotbraun, 80 μg, R_f 0,65; *Di-o-tolyläthylendiamin* (Stabilite Alba), rotbraun, 80 μg, R_f 0,67. In Gummi verarbeitetes Oxynone läßt sich jedoch nicht mehr nachweisen. Desgleichen versagt der Nachweis von Tonox in Vulkanisaten, die mehr als 40% Ruß enthalten. Zwischen Stabilite und Stabilite Alba kann nicht unterschieden werden. Der Nachweis der übrigen Antioxydantien verläuft ohne Störung. —

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **75**, 1129—1136 (1956). Rubber-Inst., T.N.O. Delft (Holland).

[2] Frühere Arbeiten von J. W. H. Zijp: Recueil Trav. chim. Pays Bas **75**, 1053, 1060, 1083 (1956); vgl. diese Z. **157**, 54 (1957).

Phenolische Antioxydantien lassen sich auf Acetylpapier entweder mit (I)Butylacetat-Pyridin-Methanol-Wasser (1 : 5 : 1 : 3) oder mit (II)Propanol-2-Methanol-Wasser (3 : 3 : 2) nach der aufsteigenden Methode trennen. Die Anfärbungen erfolgen entweder mit Tollensschem Reagens (2 Tr. 2n Natronlauge + 5 ml 5%ige Silbernitratlösung, mit möglichst wenig 2%iger Ammoniaklösung gelöst und mit gleichem Volumen 96%igem Alkohol verdünnt) unter Schwarzfärbung oder mit Millonschem Reagens (1 Tl. Quecksilber wird in 1 Tl. rauchender Salpetersäure gelöst und mit 2 Tl. Wasser und 2 Tl. 96%igem Alkohol verdünnt) unter Gelbfärbung der Flecke. (Nur Agerite Alba gibt mit Millonschem Reagens citronengelbe Flecke.) Die Trennung der untersuchten Substanzen ist in keinem der Lösungsmittel günstig; in (II) zeigt sich bei den meisten Substanzen Schwanzbildung). Mit Hilfe zweier Lösungsmittel und zweier Nachweisreagentien gelingt jedoch die Identifizierung in vielen Fällen: *2,6-Ditert.-butyl-4-methylphenol* (Ionol, Deenax), Nachweisgrenze 80 µg, R_f (I) 0,60, R_f (II) 0,44; *2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-tert.-butylphenol)* (2246), 10 µg, R_f (I) 0,66, R_f (II) 0,55; *2,5-Di-tert.-amyl-hydrochinon* (Santovar A) 40 µg, R_f (I) 0,69, R_f (II) 0,53 (S); *2,5-Di-tert.-butyl-hydrochinon* (Santovar O), 10 µg, R_f (I) 0,71, R_f (II) 0,55 (S); *Hydrochinon-monobenzyläther* (Agerite Alba), 10 µg, R_f (I) 0,66, R_f (II) 0,28(S); *4,4'-Dihydroxybiphenyl* (Alterungsschutzmittel D.O.D.), 2 µg, R_f (I) 0,77, R_f (II) 0,43(S); *4,4'-Thio-bis(6-tert.-butyl-3-methylphenol)* (Santowhite Crystals), 40 µg, R_f (I) 0,71, R_f (II) 0,63(S); *4,4'-Thio-bis(2,5-di-tert.-amylphenol* (Santowhite L), 40 µg, R_f (I) 0,58, R_f (II) 0,70(S); *4,4'-Butyliden-bis(6-tert.-butyl-3-methylphenol* (Santowhite Powder), 40 µg, R_f (I) 0,69, R_f (II) 0,73(S). Zur Bestimmung phenolischer Antioxydantien in Gummi extrahiert man wiederum 5 g, fein zerkleinert, 8 Std mit heißem Aceton im Soxhletapparat, dampft den Extrakt zur Trockne und nimmt in ungefähr 5 ml 96%igem Äthylalkohol auf. Nach Zusatz von 3 Tr. 20%iger Strontiumchloridlösung sowie 3 Tr. 4n Ammoniak filtriert man, engt das Filtrat ein und chromatographiert. In Vulkanisaten gelingt der eindeutige Nachweis allerdings nur mit Algerite Alba und Alterungsschutzmittel D.O.D. Die übrigen phenolischen Antioxydantien zeigen mehrere Flecken von Oxydationsprodukten, welche offensichtlich während der Acetonextraktion und weiteren Vorbehandlung entstehen. Diese Störung läßt sich weder durch Verwendung anderer Lösungsmittel noch durch zur Extraktionsflüssigkeit zugefügte reduzierende Substanzen ausschalten.

In Ergänzung seiner früheren Mitteilungen (s. oben) beschreibt J. W. H. Zijp[1] *einen allgemeinen Analysengang zur Identifizierung von Antioxydantien und Vulkanisationsbeschleunigern in Gummi*. Zur Analyse sollen mindestens 17 g Gummimischung oder Vulkanisat zur Verfügung stehen, die fein zerkleinert untersucht werden: A.1. Man extrahiert 5 g 8 Std mit heißem Aceton im Soxhletapparat, dampft den Extrakt zur Trockne, kocht den Rückstand 15 min mit 10 ml 2n Salzsäure, filtriert nach Abkühlung und wäscht mit 5 ml 2n Salzsäure. Filtrat und Waschflüssigkeit (1a) sowie Rückstand (1b) werden getrennt untersucht. Man dampft (1a) zur Trockne, löst einen Teil in Wasser und untersucht diese Lösung wie in B, C, und D beschrieben. Den übrigen Rückstand neutralisiert man mit konz. Ammoniak, dampft wieder zur Trockne ein und löst in Aceton. A. (1b) wird in Aceton gelöst, im Porzellantiegel eingedampft und nach Zugabe von 15 ml 4n Ammoniak und Bleioxyd in geringem Überschuß erneut zur Trockne abgedampft; man löst erneut in Aceton, filtriert und dampft ein, kocht den Rückstand 15 min mit 10 ml 2 n Salzsäure, kühlt, filtriert wiederum und wäscht mit 5 ml 2 n Salzsäure nach. Filtrat und Waschflüssigkeit werden vereint, zur Trockne gedampft, mit konz. Ammoniak neutralisiert, wieder

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **75**, 1155—1158 (1956). Rubber-Inst. T.N.O. Delft (Holland).

eingedampft und in Aceton gelöst: A. 2. Weitere 5 g Originalprobe extrahiert man wie beschrieben mit Aceton im Soxhletapparat. Den getrockneten Acetonextrakt kocht man mit 20 ml 4 n Ammoniak auf, gibt nach dem Abkühlen 2 ml 5%ige Strontiumchloridlösung zu, filtriert nach Durchrühren und wäscht mit 10 ml 4 n Ammoniak. Rückstand (2b). Man vereint Filtrat (2a) und Waschflüssigkeit, dampft ein, neutralisiert mit verdünnter Salzsäure, dampft erneut ein und nimmt in Aceton auf: E und F. A. 3. 5 g Probe werden wie beschrieben mit Aceton extrahiert. Den getrockneten Acetonextrakt löst man in 5 ml 96%igem Äthanol, gibt 3 Tr. 20%ige Strontiumchloridlösung und 3 Tr. 4 n Ammoniak zu, filtriert, engt ein und untersucht nach G, H und I. Falls zu wenig Substanz vorhanden ist, kann zu dieser Untersuchung auch Rückstand (2b) dienen. A. 4. 2 g Material werden wie beschrieben mit Aceton extrahiert, man füllt den Extrakt (K) auf 10 ml auf und versetzt 5 ml davon mit einigen Tr. 2%iger Kupfersulfatlösung. In Gegenwart von Dithiocarbaminat entsteht sofort eine dunkelbraune Färbung. In den weiteren 5 ml Extrakt zersetzt man Dithiocarbaminat durch Kochen mit Phosphorsäure in geringem Überschuß, neutralisiert nach völliger Entfernung von Schwefelkohlenstoff (Prüfung!) mit 20%iger Natronlauge und reduziert mit Natriumhydrogensulfit. Nun dampft man zur Entfernung von Aceton ab, kühlt und teilt den Rückstand in zwei gleiche Teile. Man setzt beiden gleiche Volumina konz. Ammoniak, Ammoniumcitratlösung und Chloroform, dem einen jedoch zuzüglich einiger Tr. 2%iger Kupfersulfatlösung zu. Man schüttelt beide Lösungen durch. War in der ursprünglichen Probe Thiuramsulfid anwesend, so färbt sich die Chloroformschicht der kupfersulfatenthaltenden Probe im Vergleich mit der kupfersulfatfreien Lösung deutlich unterscheidbar dunkelbraun. — *Papierchromatographische Trennung und Identifizierung.* Die Trennungen werden auf Whatman 1-Papier durchgeführt, Antioxydantien werden auf acetyliertem Papier getrennt. *A. Guanidine.* Man chromatographiert die salzsauren Extrakte (1a) und (1b) auf Papier, das mit Pufferlösung (p_H 4) getränkt ist, aufsteigend mit wassergesättigtem n-Butanol. Zur Sichtbarmachung der Flecke dient 4%ige Natriumhypochloritlösung. *B. Amine.* Man chromatographiert absteigend mit n-Butanol, gesättigt mit 0,5 n Salzsäure und besprüht mit 0,2%iger alkoholischer Ninhydrinlösung, die 2% Eisessig und 0,5% Cadmiumacetat enthält. *C. Amine.* Man chromatographiert absteigend mit n-Butanol, gesättigt mit 0,5 n Salzsäure, als Entwicklungsreagens dient 2%ige Kupfersulfatlösung, nachdem vorher Dithiocarbaminate durch Besprühen mit einer Mischung aus 50 ml Äthanol, 50 ml Schwefelkohlenstoff und 2 ml Triäthylamin wieder aus Aminen synthetisiert worden ist. *D. Methyl- und Äthylanilin.* Die Lösungen werden als Startflecke auf das Papier gebracht und als solche mit diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt und neutralisiert. Man chromatographiert die gefärbten Flecke absteigend mit n-Butanol, gesättigt mit 2 n Ammoniak. *E. Mercaptogruppe.* Die Chromatogramme werden nach der absteigenden Methode mit wassergesättigtem n-Butanol ausgeführt. Die Flecke werden nach Besprühen mit 5%iger Wismutnitratlösung in 0,5 n Salpetersäure im UV-Licht sichtbar. *F. Mercaptogruppe.* Man chromatographiert mit auf p_H 10 gepuffertem Whatman 1-Papier und entwickelt wie unter E beschrieben. *G. Antioxydantien mit Aminogruppen.* Man chromatographiert aufsteigend auf vollständig acetyliertem Papier mit Äthanol/Benzol (1:1) und besprüht mit einer 4%igen Lösung von Benzoylperoxyd in Benzol. *H. Phenolische Antioxydantien.* Man chromatographiert aufsteigend auf vollständig acetyliertem Papier mit Butylacetat/Pyridin/Methanol/Wasser (1:5:1:3) und entwickelt mit Tollensschem Reagens. *I. Phenolische Antioxydantien.* Auf vollständig acetyliertem Papier chromatographiert man aufsteigend mit Propanol-2/Methanol/Wasser (3:3:2) und entwickelt mit Millonschem Reagens. *Auswertung der Chromatogramme und Störungen.* A. Im Salzsäureextrakt (1a) chromatographisch nachgewiesene Guanidine

waren ursprünglich im Gummi als solche vorhanden; die im salzsauren Auszug (1 b) identifizierten Guanidinderivate entstammen den entsprechenden Thioharnstoffderivaten. B, C, D. Falls eines oder mehrere dieser Chromatogramme die Anwesenheit von Aminen beweisen, prüft man wie unter (4) beschrieben, ob diese Amine Dithiocarbaminaten oder Thiuramdisulfiden entstammen. Störungen können durch Zersetzungen eintreten. Bei Anwesenheit von N-substituierten 2-Benzthiazylsulphenamiden lassen sich Amine in (1 a) nachweisen. In diesem Falle muß 2-Mercaptobenzthiazol nach E und F nachweisbar sein. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß Amine als solche im Gummi vorhanden sind. E. und F. Man führt hier zwei Chromatogramme, eines auf ungepuffertem, eines auf gepuffertem Papier (p_H 10) durch, um 2-Mercaptobenzimidazol und 2-Mercaptobenzthiazol eindeutig identifizieren zu können. H. und I. Zur besseren Auswertung führt man auch bei phenolischen Antioxydantien zwei Chromatogramme aus, die man auf zwei verschiedene Arten anfärbt. Trotzdem gelingt eine eindeutige Identifizierung in vielen Fällen nicht. K. Gassner

Zur mikroanalytischen Bestimmung von Chlor in polymerisiertem und copolymerisiertem Vinylchlorid schließt man nach J. M. Bather[1] 1—2,5 mg Substanz in einer geschlossenen Apparatur (Abb. 1) durch nasse Verbrennung mit einer

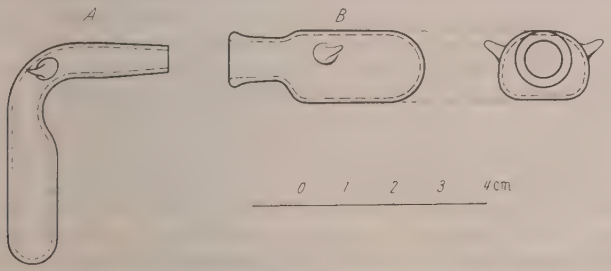


Abb. 1. Vorrichtung zur Bestimmung von Chlor in polymerisiertem und copolymerisiertem Vinylchlorid nach Bather

Mischung von Cer(IV)-ammoniumsulfat-Schwefelsäure auf. Natriumperoxyd- und Alkalischmelzaufschlüsse erweisen sich nach Versuchen des Verf. als ungeeignet. Das in Freiheit gesetzte Chlor diffundiert in der geschlossenen Apparatur in eine Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung, in der es zu Chlorid reduziert und anschließend nach Volhard maßanalytisch bestimmt wird. 25 Polyvinylchloridproben werden mit einer mittleren Abweichung von $\pm$ 0,21% analysiert. Bei Anwendung von mehr als 2,5 mg Einwaage werden zu niedrige Ergebnisse erhalten. — *Ausführung.* Man wägt etwa 1,5 mg polymere Substanz in das aus Abb. 1 ersichtliche Reaktionskölbchen *A* ein, überschichtet mit ungefähr 75 mg pulverisiertem Cer(IV)-ammoniumsulfat, gibt 0,5 ml konz. Schwefelsäure zu und mischt gründlich. Das Absorptionskölbchen *B* enthält 0,1 g neutrales Eisen(II)-ammoniumsulfat, gelöst in 1,0 ml Wasser, und wird, am Schliff schwach gefettet, mit Kölbchen *A* verbunden. Nun stellt man das Reaktionskölbchen bis etwa zur halben Höhe in einen passend angebohrten, auf 350° C vorgeheizten Kupferblock. Der mit einem Gasbrenner beheizte Kupferblock trägt seitlich ein Thermometer und wird von einem passend durchbohrten Asbestschirm so umgeben, daß sich das Absorptionskölbchen *B* außerhalb der erwärmten Zone befindet. Nach genau 50 sec nimmt man die Apparatur

[1] Analyst **81**, 536—540 (1956). British Cotton Ind. Res. Assoc., Shirley Inst., Didsbury, Manchester 20 (England).

vom Kupferblock und läßt in geschlossenem Zustand, mit Absorptionsgefäß *B* in horizontaler Lage, 2,5 Std abkühlen. Man trennt Absorptionskölbchen *B* von Kölbchen *A*, spült die Innenseite der konischen Schliffverbindung von Reaktionskölbchen *A* mit Wasser und sammelt die Waschwässer in Kölbchen *B*. Nach Zugabe von 0,02 ml konz. Salpetersäure, 0,5 ml 0,1 n Silbernitratlösung und 0,25 ml Nitrobenzol titriert man aus einer Mikrobürette unter magnetischem Rühren mit 0,1 n Kaliumrhodanidlösung. Eine Blindwertbestimmung wird auf gleiche Weise durchgeführt. K. Gassner

Für die Analyse von Mischungen von ε-Aminocapronsäure (I), Hexamethylendiamin (II) und p-Diaminodicyclohexylmethan (III) untersuchen M. Clasper, J. Haslam und E. F. Mooney[1] die schon früher[2] festgestellte Trennungsmöglichkeit der Hydrochloride durch Chromatographie mit Cellulosepulver genauer. I und III lassen sich gemeinsam mit dem Lösungsmittelgemisch sek.-Butanol-90%ige Ameisensäure-Wasser (75:15:10) eluieren, II wird anschließend mit Äthanol-Wasser (25:75) eluiert. Im Eluat bestimmt man nach Eindampfen bis zur Trockne I und III indirekt durch Titration der Gesamtacidität sowie des Gesamtchloridgehaltes. II wird nach Eindampfen seines Eluats bis zur Trockne durch Chlorbestimmung erfaßt. Die Analysenergebnisse für die einzelnen Bestandteile der Mischung sind durchwegs zu niedrig, die Mengen*verhältnisse* werden aber richtig gefunden. Die Minderbefunde kommen nach systematischen Untersuchungen (Ultrarotspektren, Sauerstoffbestimmung) wahrscheinlich dadurch zustande, daß die Stoffe während des Kontaktes mit Cellulose teilweise oxydativ verändert werden. Wenn man statt der Absolutmengen die prozentuale Zusammensetzung des Gemisches errechnet, so sind die absoluten Fehler bei der Analyse von Mischungen aus I, II und III nicht größer als 1%. — *Ausführung.* Eine 440—450 mm hohe (⌀ 12—13 mm) Säule, mit einem Glasfrittenboden und Hahn abgeschlossen, wird innen mit Dimethyldichlorsilan, darauf mit Wasser und schließlich mit Aceton gewaschen und luftgetrocknet. Man schlämmt Cellulosepulver (Whatman) mit dem oben angegebenen Gemisch sek.-Butanol-Ameisensäure-Wasser (A) unter Vermeidung von Luftblasen bis auf eine Säulenhöhe von 390 mm ein und preßt mit einem am Ende flach gedrückten Glasstab auf etwa 300—310 mm Höhe zusammen. Der Flüssigkeitsspiegel soll dabei stets über der Celluloseschicht stehen. Man löst 0,2 g des Hydrochloridgemisches in 0,2 ml Wasser und 0,3 ml doppeldestillierter Ameisensäure, fügt 1,5 ml sek.-Butanol zu, gibt die Lösung durch einen kleinen Trichter auf die Säule und wäscht Becherglas und Trichter 4 mal mit 1 ml-Portionen des Lösungsmittels nach. Dann läßt man 250 ml Lösungsmittel A aus einem Vorratsgefäß langsam durch die Säule fließen, wechselt die Vorlage und eluiert weiter mit 100 ml Äthanol-Wasser (B). In Fraktion A befinden sich dann I und III, in B II. Man dampft die Eluate nach Zugabe von etwa 20 ml Wasser am Wasserbad zur Trockne, wiederholt das Eindampfen nach jeweiligem Aufnehmen in wenig Wasser 3—4 mal, löst schließlich je in 15 ml Wasser und kühlt ab. Fraktion A titriert man zur Bestimmung von (I) mit 0,05 n Natriumhydroxydlösung gegen Phenolphthalein, versetzt anschließend mit 1,5 ml 2 n Salpetersäure und titriert die Summe der Chloride (I) und (III) potentiometrisch mit 0,05 n Silbernitratlösung. Man errechnet (III) aus der Differenz beider Titrationen. In Fraktion B bestimmt man (II) argentometrisch wie beschrieben. Nach Abzug eines auf gleiche Art durchgeführten

---

[1] Analyst **81**, 587—594 (1956). Imp. Chem. Ind., Ltd., Welwyn Garden City, Herts. (England).

[2] Clasper, M., J. Haslam und E. F. Mooney: Analyst **80**, 812 (1955); vgl. diese Z. **153**, 73 (1956).

Blindwertes setzt man die experimentell gefundene Summe (I) + (II) + (III) gleich 100% und errechnet die gefundene prozentuale Zusammensetzung der Mischung. K. Gassner

Für die quantitative Bestimmung der Endgruppen im Polycaprolactam geben V. A. Mjagkov und A. B. Pakšver[1] folgende Verfahren an. *Bestimmung der Aminogruppe NH_2.* a) Auf Grund des Säureverbrauches. 4 g Polyamid werden unter Erwärmen in 9—12 ml 85—90%igem, säurefreiem (über K_2CO_3 destilliertem) Phenol gelöst (homogene zähe Lösung). Man fällt das Polyamid dann mit kleinen Mengen Alkohol (etwa 35—40 ml) aus (flüssige Suspension), verdünnt mit Wasser auf 200—250 ml, erwärmt bis zur Klärung, filtriert und wäscht einigemal mit heißem Wasser. Zum Niederschlag setzt man 20 ml 0,025 n HCl-Lösung (enthaltend 0,5 Mole l KCl oder NaCl) im Meßkolben, füllt 3,5 ml (Volumen des Niederschlages) über die Marke auf, mischt und filtriert nach 10—20 min. 100 ml des Filtrats werden mit 0,1—0,05 n Natronlauge mit Methylrot als Indicator zurücktitriert. Unausgezogene Fasern können ohne Umfällen direkt mit HCl (+ KCl) behandelt und mit Natronlauge titriert werden. 1 NH_2-Gruppe verbraucht 1 Mol HCl. b) *Bestimmung auf Grund des Verbrauches von Methylorange.* 1—2 g Polyamid werden wie oben gefällt, der Niederschlag wird mit 50 ml 0,005 m Methylorangelösung (1,635 g umkrist. trockenes Na-Salz + 1,5 g $NaHCO_3$ im Liter Wasser) versetzt und zur Marke 100 ml mit Wasser aufgefüllt. Dazu kommen je nach Einwaage 0,85 bzw. 1,75 ml Wasser zur Kompensation des Niederschlagsvolumens. Nach 20—30 min wird colorimetriert, wobei als Standard dieselbe Methylorangekonzentration ohne Polyamidzusatz dient. 1 Mol NH_2 verbraucht 1 Mol Methylorange (Mol.-Gew. 327). *Bestimmung der COOH-Gruppen aus dem Alkaliverbrauch.* 1,5—3 g Polyamid werden wie oben gefällt, man wäscht mit warmem dest. Wasser, Äthyl- oder Methylalkohol, dann wieder mit heißem Wasser und vermischt den Niederschlag mit 100 ml gesättigter KCl- oder NaCl-Lösung sowie 20 ml 0,025 n carbonatfreier NaOH- oder KOH-Lösung. Man füllt auf 200 ml auf (setzt zusätzlich 1,3—2,6 ml Wasser zur Kompensation des Volums des Niederschlages hinzu), mischt und filtriert nach 10—20 min. 100 ml des Filtrats werden mit 0,05—0,1 n Salzsäure gegen Methylrot als Indicator zurücktitriert, unter Hinzuziehung einer Blindtitration. Nicht ausgezogene Fasern werden direkt in 200 ml einer Lösung getaucht, die 0,0025 mol/l KOH und 160 g KCl/l enthalten; nach 30 min wird filtriert und die Hälfte des Filtrats mit Salzsäure zurücktitriert. 1 COOH-Gruppe verbraucht 1 Mol Alkalihydroxyd. A. v. Wilpert

Die Bestimmung insecticider Wirkstoffe, die die 3,4-Methylendioxyphenylgruppe enthalten. beschreibt M. Beroza[2]. Die Untersuchung erstreckt sich auf „Sulfoxyd" (N-Oktylsulfoxyd des Isosafrols), „Piperonylcyclonen" (80% 3-Isoamyl-5-(methylendioxyphenyl)-2-cyclohexenon und 20% ähnliche Verbindungen), „n-Propyl-isome", „Piperonylbutoxyd" (80% 6-Propylpiperonyl-butyldiäthylenglykoläther und 20% ähnliche Verbindungen), Sesamin und Sesamolin, die beiden letzteren aus Sesamöl. Im Konzentrationsbereich von 2 bis 10 µg wird auf den mit Paraffinöl [3%ige Lösung von gereinigtem Paraffinöl in Petroläther (Kp 60 bis 70° C)] imprägnierten Whatman Nr. 1-Papierstreifen am besten mit 30%iger Essigsäure chromatographisch entwickelt. Zur Bestimmung der R_f-Werte wird das Papier direkt spektrophotometrisch untersucht, da alle untersuchten Stoffe bei 289 mµ stark absorbieren. Hierzu dient ein beschriebenes Zusatzgerät in Verbindung mit dem Beckman DU-Spektrophotometer. — *Verfahren.* Nach dem Imprägnieren und Trocknen des Papiers wird im allgemeinen 1 µl einer 1%igen Lösung des Wirk-

[1] Ž. prikl. Chim. **29**, 1703—1707 (1956) [Russisch]. Chem.-techn. Inst. Iwanowo.
[2] Analyt. Chemistry **28**, 1550—1552 (1956). Dptm. Agric., Beltsville, Md. (USA).

stoffes in Aceton etwa 4 cm vom Rand aufgetropft und dem Aceton zum Verdampfen $^1/_2$ Std Zeit gegeben. Die Entwicklung wird solange betrieben, bis die Lösungsmittelfront rund 15 cm vom Aufgabepunkt entfernt ist, was ungefähr eine Zeit von $1^3/_4$ Std in Anspruch nimmt. Die Lösungsmittelfront wird markiert und nach einstündigem Trocknen im Abzug die Entfernung zwischen ihr und dem Aufgabepunkt zentimeterweise markiert. Zur spektrophotometrischen Untersuchung wird das Papier etwa 1 cm unterhalb des Aufgabepunktes in den Strahlengang gebracht und die Absorption bei 289 und 305 mμ gemessen. Unter gleichen apparativen Bedingungen wird nun das Chromatogramm durchgemessen, wobei die Messung bei der 2. Wellenlänge zur Korrektur der Absorption der Wirkstoffe bei 289 mμ dient. Wird die Absorption als Funktion der Entfernung vom Aufgabepunkt aufgetragen, erhält man ein Spektrogramm, das direkt die R_f-Werte abzulesen gestattet. Durch Vergleich mit den Ergebnissen an bekannten Wirkstoffen ist eine solche Auswertung eindeutig. Bei Lösungen, die störende Begleitstoffe, wie z. B. alkylierte Naphthaline enthalten, läßt man das Papier vor der Entwicklung entweder über Nacht im Abzug oder trocknet im Trockenschrank bei 100° C 1 Std lang. Die Versuchstemperatur liegt zwischen 25 und 28° C; die Genauigkeit beträgt bei Planimetrierung der Absorptionsbanden 5%. — Die Methode erlaubt, die Absorptionsschwankungen des Papiers durch Messung bei den beiden Wellenlängen auszuschalten; nur 2—3 cm direkt hinter der Lösungsmittelfront tritt noch störende Absorption auf, die Wirkstoffe haben jedoch bei Anwendung von Essigsäure nicht so hohe R_f-Werte. Die Bestimmung der handelsüblichen Wirkstoffe (10 μg) wird durch folgende beigemengte Substanzen nicht wesentlich beeinträchtigt: 1 μl geruchloses Kerosin, 80 μg Alkylthiocyanat, 20 μg DDT, 2 μg Pyrethrin. Die R_f-Werte unterscheiden sich nur um 0,03 von den reinen Wirkstoffen. Bei den Alkylthiocyanaten treten kleine Differenzen in der Nähe des Aufgabepunktes auf. Bei der Beseitigung der oben beschriebenen Störung durch alkylierte Naphthaline können sich die R_f-Werte leicht verändern, so daß ein Vergleichschromatogramm mit ausgewertet werden muß.

D. Jentzsch

Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Dimethylol-Harnstoff. Nach Mitteilung von M. Vašta und J. Seidl[1] gibt die von J. Mitchell und D. M. Smith[2] für diesen Zweck vorgeschlagene Titration mit dem K. Fischer-Reagens keine brauchbaren Resultate. Die Fehlresultate werden durch die Bildung eines Additionsproduktes aus 1 Molekül Dimethylenharnstoff und 2 Molekülen Pyridiniumjodid von der Summenformel $C_{13}H_{16}ON_4J_2$ verursacht, das aus wasserfreier Lösung in Form schwach gelblicher Kristallnadeln isoliert werden konnte.

A. Kurtenacker

Bestimmung des Chlorex im Gemisch mit Dichloräthan. Da die Trennung von Dichloräthan und Chlorex (β, β'-Dichlordiäthyläther) chemisch sehr schwierig ist, haben Z. N. Roginskaja und A. I. Finkelštein[3] die Möglichkeit spektrophotometrischer Trennungsverfahren geprüft. Nach den durchgeführten Versuchen zeigen die beiden Verbindungen im Ultraviolettgebiet unterschiedliche Absorption. Während Dichloräthan (in Alkohol) oberhalb etwa 260 mμ keine merkliche Absorption aufweist, besitzt Chlorex bei 267,5 mμ ein Absorptionsmaximum. Bei einer Analysendauer von 3—5 min wurden ein mittlerer arithmetischer Fehler von etwa 4,0% und eine Empfindlichkeit von 0,2% bei einer 1,0 cm dicken Absorptionsschicht ermittelt. — Im Beisein verharzter und kautschukhaltiger Prüfmuster wurden die

[1] Chem. Listy **50**, 2034—2036 (1956) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. synthet. Harze, Pardubice (ČSR).

[2] Mitchell, J., u. D. M. Smith: Aquametry, Intenscience Publish., New York 1948.

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 602—605 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

Absorptionsspektren im ultraroten Gebiet gemessen, wobei ein Spektrophotometer IKS-11 mit Steinsalzprisma und Küvette aus KBr Verwendung fanden. Ein Nernststift diente als Strahlungsquelle (1600—1700° C); für die Analyse war die Absorptionsbande bei 8,50 μ die geeignetste; bei einer Analysendauer von 15—20 min betrug die Empfindlichkeit 0,3%, es ergab sich ein mittlerer relativer arithmetischer Fehler von etwa 5,5%. — Auch die Ramanspektren der beiden Verbindungen wurden untersucht, und zwar mit einem Glasspektrographen ISP-51 [3 Prismen, Hg-Lampe (Hg-Linie 4358)]; eine Tabelle weist die Verwendbarkeit der Ramanspektren zur Trennung nach. — Bei Verwendung eines Universal-Monochromators (UM-2) sowie zweier PbS-Photowiderstände könnte auch bei geringer Dispersion des Spektralapparats ein vereinfachtes Verfahren im näheren Ultrarot (800—1600 mμ) ausgearbeitet werden. A. VON WILPERT

Eine Bestimmung von Dialkylphosphiten und Trialkylphosphiten in Mischungen beider Substanzen läßt sich nach D. N. BERNHART und K. H. RATTENBURY[1] durch Titration der nach $(RO)_2(PO)H + NaOH \rightarrow (RO)(NaO)(PO)H + ROH$ bzw. nach $(RO)_3P + HOH \xrightarrow{\text{Säure}} (RO)_2(PO)H + ROH$ zur Hydrolyse verbrauchten Natriumhydroxydlösung ausführen. Die Umsetzung läßt sich stöchiometrisch bei Raumtemperatur in alkoholischer Lösung bewerkstelligen. *Dialkylphosphit* (I) wird dabei innerhalb von 1 min zu Monoalkylphosphit umgesetzt. Dieser Laugenverbrauchswert bleibt anschließend mindestens 1 Std, in Gegenwart von Trialkylphosphit 10 min unverändert. *Trialkylphosphit*(II) wird andererseits durch Hydrolyse in schwach saurer Lösung zu (I) gespalten, das anschließend wiederum mit 0,1 n Natriumhydroxydlösung titriert werden kann. Auf diese Weise bestimmt man sowohl die Summe (I) + (II) als auch (I) direkt und (II) indirekt aus der Differenz. Alkohole, Aminchlorhydrate sowie Dialkylalkanphosphonate (Isomere von Trialkylphosphiten) stören die Bestimmung nicht. Saure oder basische Verunreinigungen werden vor der Analyse neutralisiert. Gemische, die bis zu 20% Di- und tri-butyl- bzw. -Dioctylphosphit enthalten, lassen sich mit einem maximalen absoluten Fehler von ± 0,3% analysieren. — *Ausführung.* Zur Bestimmung von Dialkylphosphit in Trialkylphosphit löst man 1—2 g Probe in 50—100 ml Äthylalkohol, neutralisiert mit 0,1 n Natriumhydroxydlösung auf schwach rosa gegen Phenolphthalein und gibt 20,0 ml 0,1 n Natriumhydroxydlösung zu. Man mischt, versetzt mit etwa 10 ml 4%iger Borsäurelösung und titriert mit 0,1 n Salzsäure zurück. Borsäure dient dabei als Pufferlösung zur Vermeidung eines lokalen Säureüberschusses [Hydrolyse von (II)]. Man variiert je nach Art der Probe gegebenenfalls Alkohol, Einwaage und Laugenüberschuß. Den Gesamtphosphitgehalt bestimmt man in einer etwa 0,002—0,003 Mol entsprechenden Probe. Man löst in 100 ml Alkohol, neutralisiert gegen Phenolphthalein auf schwach rosa, versetzt mit 5,0 ml 0,1 n Salzsäure, mischt und läßt 10 min stehen. Anschließend fügt man 40,0 ml 0,1 n Natriumhydroxydlösung zu, mischt und titriert mit 0,1 n Salzsäure auf farblos. Trialkylphosphit wird aus der Differenz beider Bestimmungen errechnet. K. GASSNER

Die Bestimmung kleinster Mengen Dialkylphosphite in Gegenwart von Trialkylphosphiten, Phosphaten und Phosphonaten wird von S. SASS und J. CASSIDY[2] colorimetrisch durchgeführt. Dialkylhydrogenphosphite reagieren mit Trinitrobenzol unter Bildung einer roten Farbverbindung, die ihr Absorptionsmaximum bei 465 mμ hat. Die Farbverbindung wird in alkalischer Lösung hergestellt (p_H 10,5), ihre

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1765—1766 (1956). Victor Chem. Works, Chicago Heights, Ill. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1968—1970 (1956). Chemical Warfare Labs., Army Chemical Center, Md. (USA).

Extinktion nach Ansäuern mit Essigsäure bei p_H 6,5 gemessen. Die Bestimmung erfolgt in wasserfreiem Medium. — *Arbeitsweise.* Die Probe wird in absolutem Äthylalkohol gelöst. Ein aliquoter Teil (5 ml) der Lösung mit einem Dialkylphosphitgehalt zwischen 5—50 μg wird mit 1 ml 0,05%iger äthanolischer 1,3,5-Trinitrobenzollösung und 1 ml 0,005n äthanolischer Natronlauge versetzt. Nach jeder Reagenszugabe wird gut gemischt. Man läßt das Reaktionsgemisch 1 min stehen, fügt dann 3 ml 0,05n äthanolische Essigsäure hinzu, läßt noch 6 min stehen und bestimmt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 465 mμ. Stark saure Probelösungen werden nach der Zugabe von Trinitrobenzol und äthanolischer Natronlauge auf p_H 10,5 eingestellt. Eine Blindwertbestimmung wird durchgeführt. Eichkurven werden aufgestellt. Im Bereich von 0—40 μg Dialkylhydrogenphosphit folgen die Kurven dem Beerschen Gesetz. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Empfindlichkeit der Methode 0,2—0,5 μg/ml Dialkylhydrogenphosphit-Probelösung. K. Machner

Die Gehaltsbestimmung von wäßrigen Äthanol-Isopropanolmischungen hat in der *Untersuchung kosmetischer Präparate* Bedeutung. F. Strache und E. Martienssen[1] verwenden zur Analyse die Oxydation mit Kaliumdichromat sowie die Dichtemessung der Mischung. Durch Dichromat werden unter den Versuchsbedingungen Isopropanol zu Aceton, Äthanol zu Essigsäure oxydiert. Die Dichte ist nach den durchgeführten Versuchen eine lineare Funktion des Mischungsverhältnisses beider Alkohole. Die Berechnung kann bei einem Gesamtalkoholgehalt von 21—26 g je 100 ml nach den einfachen Gleichungen $a = (3{,}0047\ t - g_e)/1{,}6089$; $i = g_e - a$ durchgeführt werden. Bei anderen Gesamtalkoholgehalten kommen die Gleichungen $a = (3{,}047\ t - g_i)/(2{,}6089 - g_i/g_a)$; $t = a/1{,}1517 + i/3{,}0047$ zur Anwendung. In den Gleichungen bedeuten a = mg Äthanol je 0,1 ml Mischung; i = mg Isopropanol je 0,1 ml Mischung; g_e = mg Gesamtalkoholgehalt je 0,1 ml Mischung; g_a bzw. g_i = die zu den gefundenen Dichten aus Dichtetabellen für Äthanol bzw. Isopropanol abgelesenen Werte für mg Alkohol/0,1 ml Probe; t = verbrauchte ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung je 0,1 ml Mischung. — Bei Serienuntersuchungen erfolgt die Auswertung der Versuchsergebnisse zweckmäßig graphisch. — *Ausführung.* Man bestimmt zunächst die *Dichte* der Probe. Gemäß dem sich daraus ergebenden annähernden Gesamt-Alkoholgehalt verdünnt man die Analysenlösung auf einen Gesamtgehalt von 1—2 g Alkohol/100 ml. Von dieser Lösung versetzt man zur *Oxydation* 20 ml mit 100 ml 45 gew.-%iger Schwefelsäure und kühlt mit Eiswasser. Man versetzt unter weiterer Kühlung in einem nach Möglichkeit geschlossenen Gefäß (damit etwa gebildeter Acetaldehyd nicht entweichen kann) allmählich mit 50 ml 1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung, läßt verschlossen 30 min stehen, füllt auf 500 ml auf und titriert das unverbrauchte Dichromat in einem aliquoten Teil jodometrisch mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurück. — Analysenfehler sind in keinem Falle größer als 0,33 g/100 ml. H. Kurtenacker

Elektrometrische Titriermethoden zur Bestimmung oberflächenaktiver Substanzen. Von S. Musha, M. Itō, Y. Asano und T. Yanagi[2] liegen Untersuchungen vor, in denen die Eignung potentiometrischer, turbidimetrischer, photometrischer und fluorimetrischer Titrationen und von Hochfrequenztitrationen für die Analysen oberflächenaktiver Substanzen am Beispiel der Titration von Natriumlaurylsulfat mit Cetylpyridiniumchlorid (und umgekehrt) geprüft wird. Am genauesten sind turbidimetrische Analysen (0,2%). Fluorimetrische Messungen lassen

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. **104**, 339—344 (1956). Hygien. Inst. d. Hansestadt Hamburg.

[2] Jap. Analyst **5**, 476—480 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Osaka u. Kao Soap Co., Ltd., Osaka (Japan).

sich schneller (10 min), aber nur auf 0,4% genau reproduzierbar ausführen. Auch die Hochfrequenztitration (Differenzfrequenzmessung in kapazitiver Zelle) liefert gute Ergebnisse. Die Potentiometrie führt an der Glas-Kalomel-Kette zu keinem, an der Platin-Kalomel-Kette zu nur wenig, an der Platin-Glaselektrodenkette zum ausgeprägtesten Äquivalenzpunkt. Es wird neben der turbidimetrischen die fluorimetrische Titration empfohlen mit Tetrachlorfluorescein als Indicator. Anionaktive Substanzen sollen dabei mit kationaktiven Substanzen unter Verwendung von Farbstoffen negativer Ladung, kationaktive sinngemäß mit Farbstoffen positiver Ladung titriert werden. K. Cruse

4. Analyse von biologischem Material

Über die Entwicklung und Möglichkeiten der Papierchromatographie und ihre Anwendung im klinischen Laboratorium berichtet K. Schattmann[1]. Neben einem kurzen historischen Abriß und Beschreibung der Arbeitsmethoden der Adsorptions-, Verteilungs- und Papierchromatographie sind in einem experimentellen Teil klinische papierchromatographische Methoden zusammengestellt: Bestimmung von Aminosäuren in Serum, Urin, Liquor, Ascites, Magen, Duodenalsaft, Speichel und Tumorgewebe; Nachweis von Kohlenhydraten, von Steroidhormonen, von Blut- und Gallenfarbstoffen (99 Literaturzitate). D. Jentzsch

Blut-p_H-Messungen mit der Glaselektrode, die S. Natelson und N. Tietz[2] ausführten, zeigten eine verschieden starke Tendenz zum Übergang in alkalisches Gebiet. Fingerspitzenblut zeigte diese Tendenz wesentlich stärker als venöses Blut. Durch Aufbewahrung und Messung unter Öl konnten wesentlich konstantere Werte erhalten werden. Der Grund für das geschilderte Verhalten liegt einmal am Sauerstoffgehalt der Luft und ferner am Zerfall des Hydrogencarbonations entsprechend folgendem Gleichgewicht: $HCO_3^- \rightleftharpoons OH^- + CO_2$ (gelöst). Versuche zeigen, daß ein hoher Gehalt an Kohlensäureanhydrase das Gleichgewicht nach rechts verschiebt, während ein Zusatz von Diamox die Wirkung aufhebt. Das unterschiedliche Verhalten zwischen den beiden Blutarten kann danach durch den unterschiedlichen Gehalt an Kohlensäureanhydrase erklärt werden. Die Wirkung kann beim Fingerspitzenblut durch Diamoxzugabe aufgehoben werden und beim venösen Blut durch Kohlensäureanhydrase hervorgerufen werden. Für exakte Blut-p_H-Messungen wird vorgeschlagen, die Probe unter Öl zu sammeln, rasch zu kühlen und unter Öl zu messen. Hildegard Pluskal

Komplexometrische Titration von Calcium und Magnesium. K. Böhler[3] führt die Bestimmung *in Serum und Urin* mit Phthaleinkomplexon als Indicator durch. Da der Umschlag des Indicators von Violett nach Rot schwer zu erkennen ist, wird noch etwas Naphtholgrün B zugegeben, um die rote Farbe zu kompensieren. Man titriert die Summe Ca + Mg, trennt in einer 2. Probe das Ca als Oxalat ab, das man nach Lösen in Salzsäure und Ammoniakzugabe (p_H 10 bis 10,5 durch NH_4Cl-Puffer) allein titriert. Der Fehler beträgt $< 1\%$. — *Arbeitsweise. Bestimmung von Calcium.* 1 ml Serum oder sehr gut vermischter Urin wird in einem Zentrifugenglas mit 2 ml gesättigter Na-Oxalatlösung versetzt, mit doppelt dest. Wasser auf 8—10 ml verdünnt und gut durchgerührt. Nach mindestens 3 Std Stehen wird bei 3000 U/min 15 min zentrifugiert und die überstehende

[1] Med. Klin. **1956**, 2182—2186. Freie Univ. Berlin.
[2] Clin. Chemistry **2**, 320—327 (1956).
[3] Röntgen- u. Laborat.-Praxis **10**, 5—11 (1957). Stadtspital Waid, Zürich.

Lösung abgegossen. Die Mündung des noch umgekehrten Glases wird mit Gaze ausgewischt, um die Restkonzentration an Oxalat niedrig zu halten. Dann löst man in 1 ml 1 n Salzsäure, stellt einige Minuten in ein heißes Wasserbad und macht nach Überführung in einen Erlenmeyerkolben mit 1 ml 20%igem Ammoniak alkalisch. Nach Zugabe von 1 Tropfen Indicatorlösung (0,3 g Phthaleinkomplexon + 0,03 g Naphtholgrün B in 0,5 ml 20%igem Ammoniak gelöst, auf 100 ml mit doppelt dest. Wasser aufgefüllt) wird mit 0,001 m ÄDTA-Lösung titriert, bis die Lösung farblos ist. 1 ml 0,001 m ÄDTA-Lösung ≙ 0,04 mg Ca. *Bestimmung von Magnesium + Calcium.* 1 ml Serum wird mit 10 ml Wasser und 1 ml Pufferlösung (54 g NH_4Cl + 350 ml 25%iger Ammoniak, auf 1 Liter mit doppelt dest. Wasser aufgefüllt) versetzt. Nach Zugabe von 1—2 Tropfen Indicatorlösung wird mit ÄDTA titriert. Es muß bis zum Umschlag auf die Eigenfärbung des Serums titriert werden. Am Endpunkt muß man sehr vorsichtig titrieren und den letzten Tropfen ÄDTA-Lösung, der keine weitere Entfärbung mehr bewirkt, nicht mehr mitrechnen. mg-% Mg ≙ Differenz der ÄDTA-Verbrauche ohne und mit der Fällung von Calcium × 2,43. HILDEGARD PLUSKAL

B. ZAK, W. M. HINDEMAN und E. S. BAGINSKI[1] bestimmen *Calcium und Magnesium in Rückenmarksflüssigkeit* durch spektralphotometrische Titration in einer Probe. Grundlage des Verfahrens ist die Titration mit ÄDTA bei 660 mμ mit Eriochromschwarz T als Indicator für beide Elemente. — *Ausführung.* 2 ml Flüssigkeit werden mit 2 ml einer Ammoniumoxalatlösung (1,5 g Oxalat, 3,5 g Ammoniumchlorid und 0,35 ml konz. Ammoniaklösung in 250 ml) versetzt. Man wartet 1 Std und zentrifugiert. Von der überstehenden Flüssigkeit werden dann 3 ml abpipettiert, mit 3 ml Pufferlösung (67,5 g Ammoniumchlorid und 570 ml konz. Ammoniaklösung in 1000 ml) und 0,2 ml Indicatorlösung (50 mg Eriochromschwarz T in 50 ml Wasser) versetzt und bei 660 mμ in der Meßküvette mit ÄDTA-Lösung titriert. Man stellt den Ausgangswert der Extinktion bei der Magnesiumbestimmung auf 0,05 ein und titriert, bis die Extinktion sich nicht mehr ändert. Die Titrationslösung enthält 450 mg freie Äthylendiamintetraessigsäure, 10 mg Magnesium (als Chlorid) und 4 Natriumhydroxydplätzchen im Liter. Für die Calciumbestimmung löst man den Oxalatniederschlag in 0,05 ml 72%iger Perchlorsäure, erhitzt auf dem Sandbad 10 min auf etwa 200° C, gibt nach dem Abkühlen 3 ml Wasser, 3 ml Pufferlösung und 0,2 ml Eriochromschwarz T-Lösung hinzu und titriert mit der ÄDTA-Titerlösung bei 660 mμ. Die Ausgangsstellung der Extinktion ist hier 0,5. Die Absorption durchläuft bei der photometrischen Titration zunächst ein Minimum und steigt dann an. Der Endpunkt ist wie beim Magnesium aus der konstanten Extinktion gut zu erkennen. Natrium, Kalium, Phosphat und Protein stören die Bestimmungen von Magnesium und Calcium nach diesem Verfahren nicht. Die mitgeteilten Ergebnisse sind sehr befriedigend. H. SPECKER

Nachweis und Bestimmung von Quecksilber in biologischem Material. H. WANNTORP und A. DYFVERMAN[2] verbrennen die organische Substanz nach KLEIN[3], neutralisieren mit Ammoniak und extrahieren nach Entfernung der nitrosen Gase durch $NH_2OH \cdot HCl$ das Quecksilber in Gegenwart von ÄDTA-Lösung (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) mit einer Lösung von Dithizon in CCl_4. $CHCl_3$ als Lösungsmittel erwies sich als ungeeignet. Die photometrische

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1661—1665 (1956). Wayne Univ. College of Medicine and Detroit Receiving Hospital, Detroit, Mich. (USA).

[2] Ark. Kemi (Stockh.) **9**, 7—27 (1956). State Veterinary Medic. Inst., Stockholm 50 (Schweden).

[3] KLEIN, A. K.: J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 537 (1952).

Bestimmung des $HgDz_2$ geschieht bei Anwesenheit von überschüssigem Dithizon durch die Mischfarbenmethode (Blindprobe). $HgDz_2$ hat ein Maximum bei 490 mμ, Dz ein Maximum bei 620 mμ und ein Minimum bei 515 mμ. Man führt Extinktionsmessungen bei 500 mμ und bei 620 mμ durch. Die korrigierte Extinktion errechnet sich nach der Gleichung: $E_{corr.} = E_{300} - E^\circ_{500} \cdot E_{620}/E^\circ_{620}$; E = Extinktion des Extraktes, E° = Extinktion der einfachen Dz-Lösung. Man kann den Hg-Gehalt 1. aus dem $HgDz_2$-Gehalt und 2. aus der Verminderung des Dz-Gehaltes bestimmen. Der durchschnittliche Fehler beträgt 3%. > 2 g Cl^-, $\geqq 500$ mg Br^-, > 500 mg J^-, > 500 mg SCN^- und > 50 mg $S_2O_3^{2-}$ stören. Ag muß durch KSCN maskiert werden. Edelmetalle würden stören, sind aber in biologischem Material nicht vorhanden. $\leqq 50$ mg Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Al, Tl, Sn, Pb, As, Bi, Ca stören nicht. Bei Anwesenheit von Cu muß das Ausschütteln des Dithizonextraktes in 1 min beendet sein, da sonst zu hohe Werte gefunden werden. So stören bis zu 0,25 mg Cu nicht, bis zu 2—3 mg Cu nur sehr wenig. — *Arbeitsweise. Verbrennung.* In der von KLEIN[1] beschriebenen Apparatur werden 15—30 g Substanz mit 10 bis 25 ml Wasser und Siedesteinchen versetzt und mit 20 ml konz. Salpetersäure einige Minuten gekocht. Dann versetzt man mit 20 ml einer Mischung von konz. Salpetersäure + konz. Schwefelsäure (1 + 1) und kocht langsam. Das Kondensat wird in einem Rückflußsammler gesammelt. Jedesmal wenn der Inhalt der Flasche zu dunkeln beginnt, gibt man durch den Tropftrichter einige Milliliter konz. Salpetersäure zu. Schwefelsäuredämpfe dürfen nicht bis in den Kondensor gelangen. Nach 5 min läßt man abkühlen und das Kondensat wieder in die Flasche zurückfließen. Man kocht dann langsam 5 min und sammelt schließlich das Kondensat zum zweitenmal im Rückflußsammler. Bei Dunkelwerden der Lösung wird erneut Salpetersäure zugesetzt. Das Kochen wird bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln und anschließend mit sehr kleiner Flamme noch 15 min fortgesetzt. Nach dem Abkühlen läßt man das Kondensat wiederum in die Flasche zurückfließen. Dann entleert man diese in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben, spült mit 10 ml Wasser nach, kocht die Apparatur nochmals mit 25 ml Wasser aus und spült mit weiteren 10 ml Wasser nach. Wesentlich ist die langsame Durchführung der Verbrennung, um eine vollständige Verbrennung zu erreichen und Verluste an Hg zu vermeiden. — *Neutralisation.* Man neutralisiert sehr langsam mit Ammoniak im kalten Wasserbad, möglichst unter Vermeidung einer Überneutralisation. Man setzt deshalb gegen Ende der Neutralisation 8 Tr. Bromkresolgrünlösung hinzu. Zur Beseitigung von Nitrit erhitzt man nach Zugabe von 1 g $NH_2OH \cdot HCl$ mit Luftkondensor bis zum beginnenden Sieden (notfalls Wiederholung), dann stellt man durch tropfenweise Ammoniakzugabe p_H 4,5—5 ein und filtriert nicht verbrannte Fettstoffe nach einigem Kühlen durch ein Filter ab, das man mit 40 ml Wasser nachwäscht. — *Extraktion.* Das Filtrat wird nun mit 10 ml Pufferlösung (272 g Na-Acetat + 120 g Eisessig/Liter, p_H 4,6), 25 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung und 25 ml CCl_4 geschüttelt. Nach Verwerfen der CCl_4-Schicht extrahiert man mit 15,0 ml CCl_4 + 1,0 ml Dithizonlösung, deren Absorption bei 500 und 620 mμ sowohl vor der Extraktion als auch nach einem kräftigen Schütteln von 1 min gemessen wird. Weiteres 1 min langes Schütteln und Messen der Absorption wird bis zur Erreichung eines konstanten Wertes fortgesetzt, was bei Gegenwart von Cu allerdings nicht eintritt. Verfärbt sich die organische Phase Orange-Gelb, dann war die Dithizonzugabe zu gering. Zur Bereitung der Dithizonlösung wird 0,1 g Dithizon in 100 ml CCl_4 gelöst und 3—4 mal mit 100 ml Ammoniak (1:20) geschüttelt. Der ammoniakalische Extrakt wird filtriert, schwach mit verd. Schwefelsäure angesäuert und das ausgefallene gereinigte Dithizon in 200 ml CCl_4 gelöst und nach Abtrennung von der wäßrigen Phase mit soviel CCl_4 verdünnt, daß 1 ml davon + 15 ml CCl_4 bei 620 mμ eine Absorption

[1] KLEIN, A. K.: J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 537 (1952).

von etwa 0,9 aufweisen. Die Lösung wird im Eisschrank unter schwefliger Säure aufbewahrt (50 g Na_2SO_3 in 500 ml 2 n Schwefelsäure). — *Eichkurven und Berechnung.* Mit Hilfe bekannter Hg-Mengen stellt man Eichkurven auf, wobei entweder $V \cdot E_{corr.}$ (Methode A) oder $V \cdot E^{\circ}_{620} - V \cdot E_{620}$ (Methode B) gegen die Konzentration aufgetragen wird. (V = Volumen der CCl_4-Phase.) Für 20—120 μg Hg sind beide Eichkurven geradlinig. Die Neigungskoeffizienten betragen in beiden Fällen 0,33. Der Hg-Gehalt einer unbekannten Lösung beträgt also nach Meth. A $V \cdot E_{corr.}/0{,}33$ und nach Meth. B $(V \cdot E^{\circ}_{620} - V \cdot E_{620})/0{,}33$. Die Differenz beider Werte beträgt $< 3\%$. — *Identifizierung von Hg.* Man verdampft den Dithizonextrakt im Vakuum, die letzten Milliliter in einem dünnwandigen Pyrex-Rohr (15 cm lang, 2 cm äußerer Durchmesser) mit einer Bodenöffnung (19/38) bei Gegenwart einiger kleiner Siedesteinchen. Den Rückstand vermischt man mit 1 ml Säuremischung und verbrennt unter einem Liebig-Kühler während 30—45 min mit einem Mikrobrenner. Den Rückstand spült man mit wenig Wasser in ein Becherglas, kocht das Verbrennungsrohr nochmals mit 7 ml Wasser aus und verdünnt die Mischung auf etwa 25 ml. Dann elektrolysiert man mit 4 V und einer gut gereinigten Cu-Kathode (0,8—1 mm Durchmesser) und Pt-Anode bei 0,007 A über Nacht. Der eingetauchte Teil des Cu-Drahtes wird abgeschnitten, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Dann legt man ihn auf den Boden eines gut gereinigten einseitig geschlossenen Glasrohres (15 mm lang, Durchmesser innen 1,8 mm, außen 3,6 mm), zieht 6—7 cm vom unteren Ende entfernt eine 6—7 cm lange Capillare aus, die man mit etwas Filterpapier bedeckt, auf das man ständig Wasser tropfen läßt. Man erhitzt das den Cu-Draht enthaltende Rohrende (zuerst langsam) und schmelzt schließlich bei Beginn der Capillare ab. Nun gibt man einige Tropfen Alkohol in das offene erweiterte Capillarende, umwickelt die Capillare mit Baumwolle und zentrifugiert 10—15 min bei 3000 U/min. Anwesendes Hg, das sich in 1—2 Tröpfchen gesammelt hat, kann man unter dem Mikroskop erkennen. HILDEGARD PLUSKAL

E. HINTZSCHE[1] hat eine neue Methode *zur Bestimmung von Quecksilber in Harn und Blut* ausgearbeitet, die 3 einfache Arbeitsgänge umfaßt. 1. Chlorierung und Eindampfen der angelieferten Probe, 2. Isolierung des Quecksilbers durch kochende Schwefelsäure in Gegenwart von Natriumchlorid (die dabei entwickelten Dämpfe werden in Wasser aufgefangen), 3. Bestimmung des Quecksilbers in stark saurer Lösung durch extraktive Titration mit Dithizon nach H. FISCHER und G. LEOPOLDI[2]. *Arbeitsweise.* Die Probe wird durch tropfenweise Zugabe von konz. Salzsäure auf p_H 2—3 gebracht. Man leitet bei Raumtemperatur 5 min einen kräftigen Chlorstrom in die gesamte, zur Analyse gelieferte Harnmenge, stellt den kalt chlorierten Harn in ein Wasserbad und chloriert bei 90—95° C bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung ($\sim$ 15—20 min bei 1 l Harn). Die Flüssigkeit ist durch ausgeflocktes Eiweiß getrübt. Man läßt absitzen oder filtriert durch ein Faltenfilter. 100 ml des Filtrats werden in einem 500 ml-Schlifferlenmeyer mit 3 g Natriumchlorid versetzt und auf einem Wasserbad bei 75° C eingedampft. Die schwach feuchten Salzrückstände werden in einer Quarzapparatur (Abb. im Orig.) weiterverarbeitet. Man schließt den Schlifferlenmeyer an die Apparatur an, stellt ein möglichst starkes Vakuum ein, erhitzt das mit Quarzsplittern gefüllte Quarzrohr (es soll Spuren organischer Substanz zersetzen und Chlor katalytisch zu HCl reduzieren) auf etwa 800° C und läßt anteilweise 30 ml konz. Schwefelsäure durch den Quarztrichter in den Erlenmeyerkolben fließen. Ist die erste heftige Reaktion vorüber, wird zum Sieden erhitzt, die Flamme gedrosselt, tropfenweise eine kaltgesättigte Kochsalzlösung zu-

[1] Chem. Techn. **8**, 670—672 (1956).

[2] Diese Z. **103**, 241 (1935).

gegeben (etwa 20—30 Tropfen) und anschließend wieder zum Sieden erhitzt. Ist die Vergasung beendet, wird die Glasvorlage abgenommen und mit Preßluft in einen Erlenmeyerkolben entleert. Man spült gut mit dest. Wasser nach. Die erhaltene stark saure Lösung wird mit etwa 1 g Harnstoff versetzt, in einen 500 ml-Schütteltrichter übergespült, auf etwa 300 ml verdünnt und mit einer Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff titriert, die je ml 1—2 μg Quecksilber entspricht. Man gibt 1 ml der Dithizonlösung in den Trichter und schüttelt kräftig 30 sec. Ist ein Farbumschlag von Grün nach Gelb zu beobachten, so befindet sich Quecksilber in der Lösung und man setzt die Titration in der üblichen Weise fort. Der Quecksilbergehalt wird in μg Hg/l Harn angegeben. — Zur *Quecksilberbestimmung im Blut* wird die geronnene Probe durch anteilweise Zugabe einer 10%igen Natriumacetatlösung gelöst. Die Lösung wird mit 25 ml Chlorwasser in einen 500 ml-Schlifferlenmeyer übergespült und wie oben angegeben weiterbehandelt. — Die beschriebene Methode kann mit entsprechender Abänderung der Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Quecksilber in *Zahnfleisch, Aktivkohle, Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Kontaktsäure, Essigsäure, Amalgamlauge, Butol, Abwasser, Sole, Ammoniumchloridlösungen, Aldol und quecksilberhaltigen Rückständen* ausgedehnt werden. K. Machner

Bestimmung des Aminostickstoffs im Blut nach dem Ninhydrinverfahren. Ju. N. Kremer und A. L. Valtnere[1] wenden das Verfahren von W. Troll und R. K. Cannan[2] auf die Bestimmung von Amin-N im Blut wie folgt an: Man bringt 1,4 ml dest. Wasser, 0,2 ml Blut, 0,2 ml 10%ige Na_2WO_4-Lösung und tropfenweise (behutsam schüttelnd) 0,2 ml $^2/_3$ n Schwefelsäure in ein Zentrifugengläschen und zentrifugiert nach 20 min. 0,5 ml des klaren Zentrifugats werden mit 1 ml Cyanid-Pyridinreagens[2], und 1 ml Phenolreagens[2] versetzt, verschlossen und in ein siedendes Wasserbad getaucht. Nach Erreichung des Temperaturausgleichs werden 0,2 ml 5%iger Ninhydrinlösung (in absol. Alkohol) zugegeben, man verkorkt lose und erhitzt 5 min. Nach dem Abkühlen wird mit 60 Vol-%igem Alkohol auf 10 ml aufgefüllt und die Lösung im Pulfrichphotometer mit Lichtfilter S 57 photometriert. Zur Aufzeichnung der Eichkurven können beliebige Aminosäuren (z. B. Glykokoll) verwendet werden. — Das Verfahren ist empfindlich, die Ergebnisse streuen bei Wiederholungen nur wenig. A. v. Wilpert

Über eine Methode zur Bestimmung von Arsen durch Radio-Aktivierung im Knochen berichtet R. Michon[3]. Die Knochenprobe und eine bekannte, kleine Menge Arsen werden im Atom-Pile bestrahlt, wobei radioaktives ^{76}As entsteht. Nach Auflösen der Knochenprobe in Säure wird eine bekannte Menge nicht aktives Arsen als Träger zugesetzt. Das Arsen wird dann als Arsen(III)-chlorid abdestilliert und mit Natriumhypophosphit gefällt. Aus Gewicht und Aktivität, verglichen mit der bekannten bestrahlten Arsenmenge, berechnet man in üblicher Weise das im Knochen vorhandene Arsen. Es lassen sich 10^{-9} bis 10^{-10} g Arsen noch bestimmen. Experimentelle Einzelheiten sind angegeben und die Fehlerquellen und -möglichkeiten werden besprochen[4]. E. Müller, Würzburg

Mit Hilfe der vorstehenden Methode untersuchte M. E. Kohn-Abrest[5] den Arsengehalt in einem Stück der Rippe eines Schweines, das über ein Jahr in Erde mit 5 mg As/kg vergraben war. Es ergab sich, daß der Knochen 0,96 mg As/kg enthielt, also praktisch nichts aus dem As-reichen Boden aufgenommen hatte. G. Denk

---

[1] Laborat. Delo **1956**, H. 6, 3—6 [Russisch]. Medizin. Inst. Riga.
[2] J. biol. Chemistry **200**, 802 (1953); vgl. diese Z. **146**, 306 (1955).
[3] Ann. Falsificat. Fraudes **49**, 284—288 (1956).
[4] Siehe auch A. A. Smales und B. D. Pate: vgl. diese Z. **139**, 205—207 (1953).
[5] Ann. Falsificat. Fraudes **49**, 407—408 (1956).

Für die Bestimmung von Vitamin A in Leber haben H. GEBAUER und I. NEBEL[1] eine Methode entwickelt, bei der man mit $^1/_{10}$ bis $^1/_{30}$ der bisher benötigten Lebermenge auskommt. Das Verfahren gründet sich auf die CARR-PRICE-Reaktion in der Ausführung von S. BISAZ[2] und macht von Verbesserungen verschiedener Autoren[3] Gebrauch. Etwa 100 mg Leber (bei Vitamin A-Mangel-Tieren etwas mehr) werden in ein tariertes konisches Zentrifugenglas von 12—15 ml Fassungsvermögen mit eingeschliffenem Stopfen eingewogen, das mit gleichen Mengen von ausgeglühtem Sand versetzt wird. Nach Zerkleinerung des Gewebes mit Hilfe des Sandes und eines Glasstabes werden die am oberen Rand des Zentrifugenglases und am Glasstab anhaftenden Leberbestandteile mit 2 ml dest. Wasser abgespüllt. Nach Zugabe von 2 ml 4 n methylalkoholischer Kalilauge schüttelt man 20 min, versetzt dann mit 1,3 ml 96%igem Äthanol, schüttelt 10 min, setzt nun 4 ml Petroläther (Kp. 40—60° C) zu und schüttelt wiederum 10 min. Im gleichen Zentrifugenglas wird 10 min lang bei 3000 U/min zentrifugiert. Man entnimmt einen aliquoten Teil der Petrolätherschicht, destilliert den Petroläther bei 40—55° C ab und nimmt den Rückstand mit 0,5 ml Chloroform auf. Danach setzt man 2 ml aktiviertes Glycerin-1,3-dichlorhydrin zu und mißt nach 3 min Stehen im Wasserbad bei 25° C die entstandene Färbung mit dem Pulfrichphotometer unter Verwendung von Mikroküvetten (50 mm) und des Filters S 55. Die Aufstellung der Eichkurve erfolgt wie üblich. Die Aufbewahrung unter Stickstoff und der Zusatz von Hydrochinon ist angebracht, wenn die Gläschen nicht gleich aufgearbeitet werden können.

L. ACKER

Für den empfindlichen Nachweis von Oestronen auf Papierchromatogrammen verwendet D. D. PERRIN[4] einen Magnesiumfunken, der zwischen 2791 u. 2803 Å emittiert, so daß in Verbindung mit dem Absorptionsmaximum der Oestrone bei 280 mμ diese durch photographische Aufnahme der Chromatogramme bis zu 1 μg/cm^2 nachgewiesen werden können. Dabei wird hinter das Papierchromatogramm (Whatman Nr. 1) Ilford Reflex Dokumentenpapier gelegt und 10 sec aus einem Abstand von 70 cm belichtet. Um Streustrahlung anderer Wellenlänge zu vermeiden, empfiehlt sich die Verwendung eines 4 cm-Filters von Nickelsulfid und Kobaltsulfat. — Die Elektroden der Lichtquelle bestehen aus zwei schneckenförmigen, mit einem Durchmesser von ungefähr 1 cm aufgewickelten Magnesiumbändern und haben beide einen Abstand von etwa 6 mm. Als Transformator wird der für Neonlichtquellen übliche verwendet (sekundärseitig 15000 V, 30 Milliamp), der 0,0025 μF Kondensator wird aus einzelnen Radiokondensatoren (0,1 μF, 500 V) durch Serienschaltung gewonnen und die 0,01 μH-Spule besteht aus sieben Windungen Kupferdraht (14-gauge[-Kaliber]) auf einer „Tufnol"-röhre von etwa 4,5 cm Durchmesser. Obwohl der Funken in Luft übergeht, können die Elektroden ohne gezündet zu werden ununterbrochen bis zu 1 min lang arbeiten.

D. JENTZSCH

---

[1] Pharmazie **11**, 717 (1956). Anstalt f. Vitaminforsch., Potsdam-Rehbrücke.

[2] Schweiz. med. Wschr. **82**, 692 (1952).

[3] BRÜGGEMANN, J., W. KRAUSS u. J. TIEWS: diese Z. **141**, 161, 173 (1954); BRÜGGEMANN, J., und J. TIEWS: Z. Tiernähr. Futtermittelkunde **11**, 1 (1956); FELDHEIM, W.: Schweiz. med. Wschr. **85**, 1242 (1955).

[4] Nature (London) **178**, 1244 (1956). Ruakura Animal Res. Station, Hamilton (Neu-Seeland).